Ueber den elektrischen Widerstand einiger feuerfester Stoffe bei hohen Temperaturen.

Von der Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte
DISSERTATION

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Karl Werner
aus Kempen i. Pos.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. März 1929

Coburg 1930
Druck: Verlag des Sprechsaal Müller & Schmidt

Referent: Dr. phil. E. Hollmann

Korreferenten: Prof. E. Diepschlag
Prof. Dr. F. Sauerwald

INHALT.

Seite

I. Einleitung 1

1. Ueber die Art des elektrischen Widerstandes bei den hier in Frage kommenden Stoffen 1
2. Ueber die Beziehungen zwischen elektrischem Widerstand und Temperatur bei diesen Stoffen und die Verwertungsmöglichkeit dieser Beziehungen 2

II. Die Versuchsanordnungen 8

1. Die wichtigsten bisher vorliegenden Versuchsanordnungen 8
2. Die angewandte Versuchsanordnung 11

III. Die Ergebnisse der wichtigsten bisherigen Untersuchungen 15

IV. Zusammenstellung der wichtigsten bisher vorliegenden Werte der hier im besonderen in Betracht kommenden Stoffe, ferner die eigenen Versuchsergebnisse und die Besprechung beider 16

1. Kieselsäure 16
2. Tonerde 22
3. Magnesia 25
4. Kalk 28
5. Schamotte 30
6. Schamotte und Kieselsäure mit Flußmittelzusatz 34
7. Geglühtes Kieselsäurehydrat 34
8. Silikastein und Schamottestein 36

V. Zusammenfassende Besprechung und Auswertung der Versuchsergebnisse 38

Literaturverzeichnis 43

I. Einleitung.

Die in der Technik bekannten „feuerfesten" Ofenbaustoffe gehören zu der Klasse von Stoffen, deren elektrischer Widerstand bei niedriger Temperatur so groß ist, daß man sie praktisch als Nichtleiter bezeichnet, bei höheren Temperaturen dagegen so stark sinkt, daß die dadurch bedingte elektrische Leitfähigkeit nicht mehr vernachlässigt werden kann. Welcher Art die Beziehungen zwischen Temperatur einerseits und elektr. Widerstand andererseits bei diesen „feuerfesten" Stoffen sind, ist eine Frage, die häufig Bedeutung erlangt. Das ist z. B. bei zahlreichen Verfahren der Elektrometallurgie der Fall, wo es bei den verschiedenen Ofensystemen von Wichtigkeit ist zu wissen, ob und wieweit die feuerfesten Ofenbaustoffe während des Schmelzprozesses bei der Stromleitung beteiligt sind. Die Grundsubstanz der feuerfesten Stoffe bilden hauptsächlich Oxyde, sodaß deren Stromleitung bei der Beurteilung des elektr. Widerstandes in erster Linie in Frage kommen dürfte. Ueber die Art der Stromleitung bei Oxyden überhaupt war man lange Zeit im unklaren.

Ueber die Art des elektrischen Widerstandes bei den hier in Frage kommenden Stoffen.

Zunächst stand man wohl allgemein auf dem Standpunkt, daß die Oxyde elektrolytisch leiten. Nernst[1]) hatte zwar seinerzeit festgestellt, daß die Elektrizitätsmenge, die die von ihm konstruierten Glühfäden durchströmte, mehrere 1000male größer war, als es zur elektrolytischen Zersetzung notwendig war. Doch nahm er an, um mit der geltenden Anschauung im Einklang zu bleiben, daß trotzdem die Leitung eine elektrolytische wäre, daß aber ein Prozeß stattfinde, ein sogen. Reststrom, der die Wirkung der Elektrolyse wieder aufhebe. F. Horton[2]) hat diese Frage zu Gunsten der Elektronenleitung geklärt. Er untersuchte kohärente Platten einer Anzahl geschmolzener Oxyde zwischen 0 und rd. 1300° C. Er wies nach, daß alle diese Stoffe bei hoher Temperatur gut leitend werden, und zwar metallisch und im allgemeinen ohne nachweisbare Polarisation. Die Abscheidung irgend welcher elektrolytischer Produkte

---

[1]) Zeitschrift f. Elektrochemie 6 (1899), S. 41.
[2]) Phil. Mag., 6 (1906), S. 11.

war nicht festzustellen. J. Königsberger und O. Reichenheim[3]) kamen zu demselben Ergebnis. Sie stellten fest, daß bei Oxyden die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit mit Gleichstrom und mit Wechselstrom von sehr verschiedener Frequenz stets dasselbe Ergebnis zeigten. Weder eine elektromotorische Gegenkraft, die größer als 0,0001 Volt war, noch irgend welche Spuren von unipolarer Leitung konnten an den reinen Kristallen nachgewiesen werden. Königsbergers eigene Untersuchungen und die von Reichenheim und ebenso die Diskussion der sonst vorliegenden Versuchsergebnisse, die sehr eingehend behandelt werden, führen dann K. u. R. zu dem vorerwähnten Satz, daß die Elektrizitätsleitung der Oxyde ebenso wie die der Metalle und Metalloide durch freie Elektronen erfolgt. Die Tatsache, daß die Oxyde bei niedriger Temperatur einen solch außerordentlich großen elektr. Widerstand besitzen, der mit zunehmender Temperatur wesentlich abnimmt, erklären K. u. R. damit, daß erst mit zunehmender Temperatur auch eine zunehmende Abdissoziation von Elektronen, die dadurch frei beweglich werden, eintritt und daß auch in diesem Falle die Moleküle erhalten bleiben, welche nach wie vor das Kristallgitter bilden. Der Ansicht von Horton und von K. u. R. hat sich dann u. a. auch C. Dölter[4]) auf Grund seiner eigenen Versuche angeschlossen.

Ueber die Beziehungen zwischen elektrischem Widerstand und Temperatur bei diesen Stoffen und die Verwertungsmöglichkeit dieser Beziehungen.

Beschäftigt man sich weiter mit der Frage, ob sich bei der Feststellung der Messungen des elektr. Widerstandes der feuerfesten Körper bei den höheren Temperaturen die zueinander gehörenden Temperatur-Widerstandswerte nicht in gesetzmäßige Beziehungen zueinander bringen lassen, so ist für eine solche Beziehung vor allen Dingen zu fordern, daß sie eine für die Technik geeignete Form besitzt, also sich möglichst einfach darstellen läßt. Eine empirische Beziehung wie die von Königsberger u. Reichenheim[5]) abgeleitete erscheint für diesen Zweck wenig brauchbar. Dagegen hat E. Rasch[6]) bereits vor längerer Zeit in anderem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß die Gleichung van't Hoffs für die Abhängigkeit der photometrischen Gesamthelligkeit glühender Körper von der Temperatur gilt und auf den Zusammenhang zwischen Strahlung und elektrischer Leitfähigkeit hingedeutet mit den Worten: „Die

---

[3]) K. u. R., Physik. Zeitschr., 7 (1906), S. 570. — R., Inaug.-Diss., Freiburg, 1906.

[4]) Mineralchemie, I. Bd. 1912, S. 730.

[5]) a. a. O.

[6]) Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Maschinenbau, Heft 4—12 (1903), Sonderabdruck.

gleiche Differentialgleichung scheint nach Versuchen des Verf. auch für die Abhängigkeit der elektr. Leitfähigkeit von der Temperatur bestimmend zu sein...." Diese Beziehung haben nun Rasch und Hinrichsen[7]) später weiter verfolgt und ausgebaut. Durch Anwendung der van't Hoff'schen Gleichung auf die elektr. Leitfähigkeit und entsprechende Umwandlung dieser Gleichung gelangen sie schließlich zu der Formel

$$\log w = \frac{v}{T} + C$$

Darin bedeuten w = spez. el. Widerstand, T = absolute Temperatur und v u. C = Konstanten. Nach dieser Formel ist log w eine lineare Funktion von 1/T; die Schaulinien für die Abhängigkeit des Ausdrucks log w von 1/T werden also durch Gerade dargestellt, deren Neigungswinkel φ gegen die Abzissenachse durch die Konstante v = tg φ gegeben sind.

Zahlentafel 1.

t	T	1/T×10—3	w×10¹²	log w
210	483	2,07	0,0065	9,81
200	473	2,11	0,0134	10,13
190	463	2,16	0,0255	10,41
180	453	2,21	0,0521	10,72
170	443	2,26	0,115	11,06
160	433	2,31	0,212	11,33
150	423	2,36	0,416	11,62
140	413	2,42	0,781	11,89
130	403	2,48	1,61	12,21
120	393	2.54	3,44	12,54
110	383	2,61	7,47	12,87
100	373	2,68	16,1	13,21
90	363	2,75	38,5	13,59
80	353	2,83	93,6	13,97
70	343	2,92	224	14,35
60	333	3,00	751	14,88
50	323	3,10	2150	15,33

R. u. H. haben zur experimentellen Nachprüfung die ihnen vorliegenden Ergebnisse der verschiedensten Stoffe entsprechend umgerechnet und ihre Annahme bestätigt gefunden. Erwähnt sei hier Antimonchlorür, bei dem sie auch die Gleichung log w = 1/T . 300,83 + 2,327 aufgestellt haben. Ihre Ergebnisse für Porzellan sind hier vollständig aufgeführt (Zahlentafel 1). Der Berechnung wurden die Zahlen von Fouserau zugrunde gelegt[8]). Wie aus Schaubild 1,I ersichtlich ist, ergibt die graphische Darstellung eine Gerade, die an ihrem unteren Ende eine Abbiegung nach unten hin zeigt. Verff. vermuten den Grund in Versuchsfehlern. Aus diesem und noch einer ganzen Anzahl anderer Beispiele ersehen Verff., daß die Forderungen der vorerwähnten Theorie erfüllt werden. Die

[7]) Zeitschr. f. Elektrochemie, 14 (1908), S. 41.
[8]) Ann. chim. phys., 6 (5), (1885), S. 317.

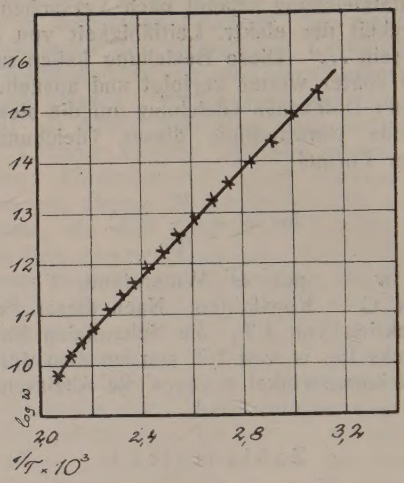

Schaubild 1, I.

obige Gleichung wurde unter der Bedingung abgeleitet, daß v einen konstanten Wert besitzt. Diese Bedingung wird tatsächlich annähernd erfüllt.

Diese lineare Beziehung zwischen dem reziproken Wert der absoluten Temperatur und dem Logarithmus des elektr. Widerstandes ist später noch mehrfach experimentell nachgeprüft und angewandt worden. In seiner Arbeit: „Ueber die thermische Emission elektrisch geladener Teilchen" kommt H. J. Spanner[9]) darauf zu sprechen bei der Beantwortung der von ihm gestellten Frage: „Besteht ein Zusammenhang zwischen Elektronenemission und Leitfähigkeit einer bestimmten Substanz?" Er bestimmte zu diesem Zwecke die Leitfähigkeit der Erdalkalioxyde zwischen 200 und 1000 ° C, und zwar in Form von gepreßten Oxydpastillen. Diese waren so gepreßt, daß sich möglichst in demselben Volumen immer die gleiche Anzahl von Molekülen befand. Ueber den angewandten Druck wird nur gesagt, daß er „recht stark" war, um nach Möglichkeit keine Uebergangswiderstände in der Pastille zu haben. Die Resultate der Leitfähigkeitsbestimmungen werden von Sp. am Beispiel von MgO in expliziter Form angegeben. (Schaubild 1,II.) Die Aehnlichkeit des Verlaufs der Kurve mit einer e-Funktion führt Sp. zu einer theoretischen Deutung, die ihren Ausdruck in folgender Gleichung findet:

$$\log 1 = \log C' - \frac{D}{T} \cdot \log e$$

[9]) Ann. d. Phys., 75 (1924), S. 609.

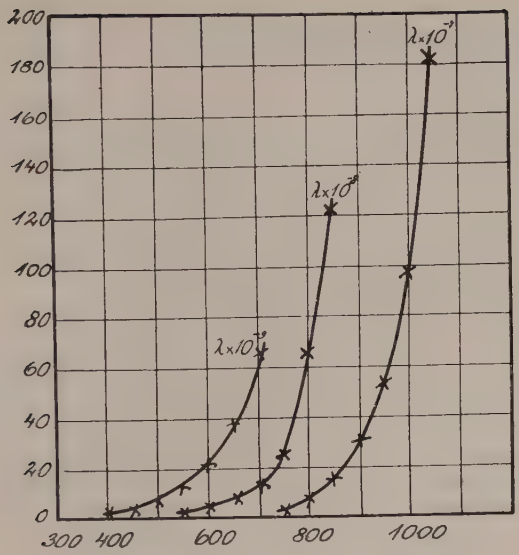

Schaubild 1, II.

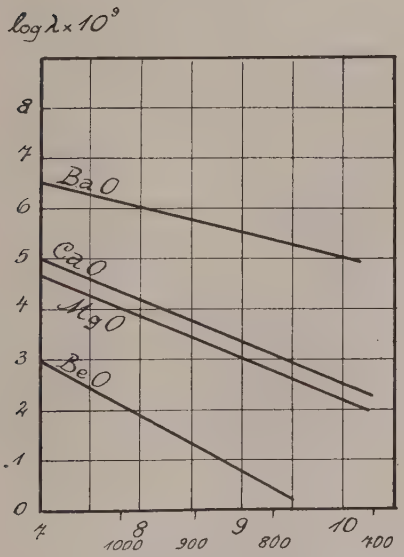

Schaubild 1, III.

Setzt man nun, wie es Sp. tut, $\log 1 = y$, $\log C' = b$, $D \cdot \log e = a$, so erhält man eine Gleichung allgemeiner Form:

$$y = -ax + b$$

Auch nach dieser Gleichung müssen die experimentell gefundenen Werte auf einer geraden Linie liegen. Schaubild 1,III, zeigt, daß für sämtliche Erdalkalioxyde die oben angegebene Gesetzmäßigkeit sehr gut erfüllt ist. Leider wird die Kurve ohne die dazu gehörende Zahlentafel gebracht.

Auch C. Dölter[10]) hat die Formel von R. u. H. bei der Untersuchung der Leitfähigkeit einiger Oxyde angewandt und sie im allgemeinen bestätigt gefunden. Ebenso wendet E. Richards[11]) diese Formel auf verschiedene Stoffe an und findet sie im großen und ganzen brauchbar. So prüft er u. a. vorliegende Untersuchungsergebnisse und z. T. die von Ferguson[12]) mitgeteilten Werte von feuerfesten Stoffen nach. Abweichungen stellt er hauptsächlich bei Schamotte fest. Zusammenfassend sagt Richards darüber:

„Das Verhältnis zwischen elektr. Widerstand und Temperatur wird annähernd durch die Rasch-Hinrichsen-Regel ausgedrückt. Ein gewisser Richtungswechsel der Kurven ist z. B. im Schmelzintervall des glasigen Bindemittels wie auch innerhalb der Inversionstemperatur der verschiedenen Kristalle zu erwarten".

Die hier erwähnte R.-H.-Regel, die eine Beziehung zwischen dem Logarithmus des spez. elektr. Widerstandes und dem reziproken Wert der zugehörigen absoluten Temperatur in linearer Form darstellt, hat zweifellos den Vorteil größter Einfachheit für sich. Doch wird man sich die Frage vorlegen müssen, ob sie hier überhaupt zweckmäßig zu verwerten ist und ob ihre Kenntnis und ihre Anwendung Vorteil, insbesondere für die Praxis, bringt. Die hier zunächst naheliegende Form der graphischen Darstellung, wobei die eine Ordinate die Temperatur in °C, die andere die Zahlenwerte des spez. el. Widerstandes angibt, hat zweifellos das eine für sich, daß sie in leicht übersichtlicher Form den direkten Kurvenverlauf, der die Art der Abhängigkeit zwischen Temperatur und Widerstand zeigt, vor Augen führt. Jedoch erstreckt sich hier die Aenderung des Widerstandes über ein so großes Zahlenintervall, daß es bei dem großen Maßstab, der verwendet werden muß, unmöglich ist, die niedrigen Werte genügend genau aus der Kurve selbst abzulesen. Es ist also entweder die Zahlentafel neben der graphischen Darstellung unerläßlich, oder es muß zum mindesten der Kurvenverlauf bei den höheren Temperaturen in sehr stark vergrößertem Maßstab noch einmal herausgezeichnet werden. Die logarithmische Darstellung hat den Vorteil, daß das Schaubild bequem und übersichtlich auf einem Kurvenblatt gezeichnet werden kann. Die Ordinaten stellen

---

[10]) Mineralchemie, Bd. I (1912), S. 719.
[11]) Ker. Rundsch., 34 (1926), S. 475.
[12]) Canad. Chem. a. Metallurgy, 10, S. 131.

nun allerdings nicht w und t, sondern log w und 1/T dar, was zunächst wenig anschaulich wirkt; man kann das Hineinfinden aber dadurch erleichtern, daß man zu den betr. Werten von log w die entsprechenden Werte von w, und zu denen von 1/T diejenigen von t hinzufügt. Die direkte graphische Darstellung zeigt sofort mit aller Deutlichkeit die Größe der Widerstandsänderung in den verschiedenen Temperaturgebieten. Andererseits ist einer solchen Kurve nicht ohne weiteres anzusehen, ob sie bestimmte Gesetzmäßigkeiten befolgt oder nicht, während eine Gerade in dieser Hinsicht durchaus eindeutig ist. Eine Schwäche, die speziell eine durch logarithmische Werte erhaltene Gerade gegenüber einer durch direkte Zahlenwerte erhaltenen in sich birgt, soll nicht unerwähnt bleiben. Diese besteht darin, daß die Logarithmen der einzelnen Werte relativ sehr viel weniger voneinander abweichen, als die Werte selbst. Die Tatsache, daß die gefundenen Kurvenpunkte alle auf oder nahe an der Geraden liegen, darf also nicht darüber hinwegtäuschen, daß die Schwankungen in Wirklichkeit sehr viel größer sind, als sie zunächst zu sein scheinen. Diese Erwägungen, die keineswegs erschöpfend sind, waren hier die Veranlassung, beide Darstellungsarten nebeneinander zu benutzen und zu besprechen.

Mit der Klärung der Zusammenhänge zwischen Temperatur einerseits und elektr. Widerstand bezw. elektr. Leitfähigkeit andererseits bei den feuerfesten Stoffen haben sich schon vielfach Elektrochemiker und Hüttenleute befaßt. Leider sind die vorliegenden Untersuchungsergebnisse zum großen Teil außerordentlich dürftig. Zunächst einmal handelt es sich bei den untersuchten Probekörpern zum größten Teil um technisch verwendete Materialien, deren Zusammensetzung eine mehr oder weniger zufällige ist. Außerdem fehlen häufig sämtliche chemischen und physikalischen Daten der untersuchten Proben. Immerhin bieten sie eine Grundlage für die Größenordnung und für die Art der zu erwartenden Beziehungen.

Zu nennen ist da zunächst eine zusammenfassende Arbeit von O. H. Hougen[13]), an deren Schluß sich eine Tabelle befindet „Physikalische und chemische Eigenschaften von feuerfesten Stoffen". Darin befindet sich auch eine Spalte mit der Überschrift „Elektrische Leitfähigkeit". Jedem angegebenen Wert ist die Quellenangabe beigefügt. Es kommen hier in Frage eine Untersuchung von Stansfield, Mc Leod und Mc Mahon[14]), ein Aufsatz von Hartmann, Sullivan und Allen[15]) und ferner ein solcher von A. V. Henry[16]). Von Interesse in diesem Zusammenhang ist weiterhin eine Veröffentlichung von Harvey L.

---

[13]) Chem. a. Met. Eng. (1924), S. 737.
[14]) Transact. Am. Elchem. Soc. (1912), S. 89.
[15]) Transact. Am. Elchem. Soc. (1920), S. 279.
[16]) Journ. Am. Cer. Soc. (1924), S. 764.

Curtis[17]) und eine solche von Carl Hering[18]). J. B. Ferguson[19]) hat die vorliegenden Versuchsergebnisse ebenfalls zusammengestellt und ergänzt.

II. Die Versuchsanordnungen.

Die wichtigsten bisher vorliegenden Versuchsanordnungen.

Im folgenden sei auf die wichtigsten dieser Arbeiten, und zwar zunächst auf die Versuchsanordnungen, etwas näher eingegangen.

Stansfield, Mc L. u. Mc M. haben Kaledonische Schamottesteine, Silikasteine und Chromsteine untersucht, also keine reinen Oxyde. Sie schnitten aus ihren 63,5 mm (2½ engl. Zoll) hohen Steinen zylindrische Versuchskörper heraus von 50,8 mm (2 engl. Zoll) Durchmesser. Die Versuchsanordnung selbst ist aus nachstehender Skizze ersichtlich (Abb. 1). Der Versuchskörper F be-

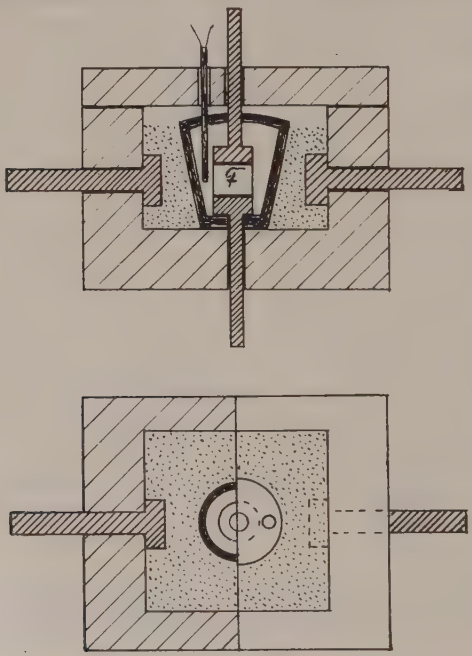

Abb. 1.

[17]) Bureau of Stand., Bull. 234.
[18]) Chem. a. Met. Eng., 13 (1915), S. 23.
[19]) Canad. Chem. a. Met., 10, S. 131.

findet sich zwischen zwei Graphitscheiben, die für die Zuführung des Meß-Stromes mit Graphitelektroden verbunden sind. Um einen guten Kontakt zwischen Versuchskörper und Graphitscheiben zu erzielen, wurde zwischen die Berührungsflächen eine Paste aus Leim und feingemahlenem Graphit gestrichen. An die beiden Elektroden wurde ein Voltmeter geschaltet und in den Stromkreis ein Amperemeter, das eine Ablesung auf 0,01 Amp. gestattete. Der angewandte Versuchsstrom hatte eine Spannung von 110 Volt. Für die Durchführung der Versuche wurde ein gewöhnlicher Kryptolofen mit seitlich eingeführten Elektroden, deren ofeninnere Enden verbreitert waren, benutzt. Der Ofen war von unten durchbohrt. In diesem Ofen stand ein Graphittiegel, dessen Boden eine entsprechende Bohrung aufwies. In diese Bohrungen paßte die eine Elektrode für den Versuchsstrom; die zweite Elektrode ragte von oben in den Ofen durch entsprechende Oeffnungen des Tiegel- und Ofendeckels hinein. Diese beiden Oeffnungen mußten natürlich soweit gehalten werden, daß kein Kurzschluß entstehen konnte. Die Temperaturmessung wurde in der Weise vorgenommen, daß ein Thermoelement in einer Quarzhülle durch zweite Oeffnungen in Ofen- und Tiegeldeckel in den Ofen eingeführt wurde, und zwar so, daß die Warmlötstelle sich dicht am Versuchskörper befand.

Eine im Prinzip ganz gleiche Versuchsanordnung — allerdings abgesehen von der Meßvorrichtung — benutzten Hartmann, S. und A. Sie haben ja auch nach ihrer eigenen Angabe die Arbeit von Stansfield, Mc L. u. Mc M. als Grundlage benutzt. Ofen, Anordnung der Versuchskörper und Verfahren der Temperaturmessung sind durchaus ähnlich. Als Versuchskörper wurden aus den zu untersuchenden Steinen Würfel von 63,5 mm (2½ engl. Zoll) Kantenlänge herausgeschnitten. Verff. haben der Frage des Kontaktes zwischen Graphitscheiben und Versuchskörper besondere Beachtung gewidmet und den Einfluß des Druckes auf den Kontaktwiderstand untersucht, wobei sich herausstellte, daß der Druck auf den Kontaktwiderstand ohne merklichen Einfluß ist. Die nachstehende Skizze (Abb. 2) dürfte nach dem Vorangegangenen ohne weiteres verständlich sein. H., S. u. A. haben sich weiter mit der Frage beschäftigt, ob die von ihnen und St., Mc L. u. Mc. M. angewandte Art der Temperaturmessung genügend genau sei. Sie sagten sich vor allen Dingen, daß die Temperatur der Außenwand des Steines, also die von ihnen und St., Mc L. u. Mc M. gemessene Temperatur, höher sein müßte als die Durchschnittstemperatur, daß dagegen die Temperatur im Innern des Steines niedriger sein müßte. Um über diese Frage Klarheit zu erhalten, bohrten sie ein Loch in die obere Graphitscheibe und ebenso in einen Versuchskörper aus feuerfestem Ton bis zur halben Tiefe. In diese Bohrung führten sie ein Thermoelement in einem Porzellanschutzrohr ein und stellten durch gleichzeitige Ablesung an beiden Thermoelementen die Temperaturdifferenz fest. Feuerfester Ton wurde gerade deshalb verwandt, weil dieser Stoff die geringste Wärmeleitfähigkeit aufweist, also die

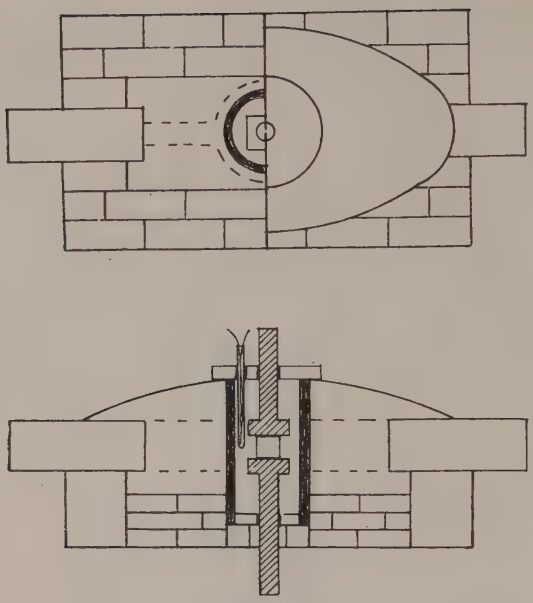

Abb. 2.

größten Abweichungen zeigen mußte. Ihre Messungen hatten folgendes Ergebnis: Die durchschnittliche Differenz bis herauf zu 500 ° C betrug 100 ° C, von 500 bis 1000 ° C 65 ° C und darüber 30 ° C. Die Zahlen erscheinen sehr hoch. Doch ist zu bedenken, daß bei den niedrigen Temperaturen die Widerstände ganz außerordentlich groß sind. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß die Durchschnittstemperatur mehr der Außen- als der Innentemperatur entsprechen wird. Ferner beziehen sich die Werte, wie erwähnt, auf den Stoff, der infolge seiner physikalischen Eigenschaften die ungünstigsten Ergebnisse zeigen muß. Die Widerstände der einzelnen Versuchskörper wurden von 800 bis 1500 ° C in Abständen von je 100 ° C festgestellt, und zwar mit Hilfe eines „Evershed Bridge Megger"-Satzes. In einigen Fällen wurde ein Polarisationseffekt festgestellt. In solchen Fällen versagte natürlich die Meßvorrichtung. Der Widerstand wurde dann aus Stromstärke und Spannung errechnet. Angewandt wurde eine Spannung von 160 bis 175 Volt. Die Ausschläge des Milliamperemeters wurden dadurch gemessen, daß die Stromrichtung bei der jeweiligen Versuchstemperatur mehrfach gewechselt wurde.

Die von A. V. Henry benutzte Versuchsanordnung ist folgende: Die zu untersuchenden Materialien wurden so weit zerkleinert, daß die gesamte Probe durch ein 150-Maschen-Sieb ging und mit so viel

Wasser — im allgemeinen rd. 25 % — versetzt, daß sie einigermaßen plastisch wurde. Daraus wurde in einer Stahlform unter einem Druck von 600 engl. Pfund pro Quadratzoll (422 kg/cm²) ein plattenförmiger Versuchskörper hergestellt, der 1/8 engl. Zoll (3,17 mm) dick, 1 3/8 engl. Zoll (34,92 mm) breit und 2 engl. Zoll (50,8 mm) lang war. Die Proben wurden vorsichtig getrocknet, zweimal bis zur späteren Versuchshöchsttemperatur gebrannt und natürlich genau ausgemessen. Die Versuchskörper wurden zwischen Graphitplatten geklemmt und in einem elektrischen Ofen, dessen Temperatur durch einen Widerstand genau reguliert wurde, aufgehängt. Der Heizkörper bestand aus einem Alundumkern von 3 Zoll (76,2 mm) Durchmesser und 12 Zoll (304,8 mm) Länge, der mit einem Molybdändraht von 0,075 Zoll (1,9 mm) Durchmesser umwunden und in Alumdumzement eingebettet war. Um zwischen Elektroden und Versuchskörper einen guten Kontakt zu erreichen, wurde zwischen die Berührungsflächen ein Brei aus feinstgemahlenem Graphit geschmiert. Die Messungen wurden mit einer Wheatstone'schen Brücke ausgeführt, und zwar wurde ein Wechselstrom von 45 Volt und 1000 Perioden benutzt. Die Temperatur wurde mit einem Platin-Pt.-Rhodium-Thermoelement gemessen. Die Versuche wurden sämtlich in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt.

Die angewandte Versuchsanordnung.

Für die Durchführung der eigenen Versuche stand sowohl als Heizstrom als auch als Meß-Strom der elektrische Strom der Betriebszentrale der Technischen Hochschule, also ein Gleichstrom von 220 Volt Spannung zur Verfügung. Die Versuchsanordnung selbst war im Prinzip dieselbe wie bei Stansfield, Mc L. u. Mc M. und lehnte sich im Aufbau zunächst eng an diese an.[20]) Doch ergab sich sehr bald eine Schwierigkeit. Und zwar bestand diese darin, daß man von außen nicht beurteilen konnte, ob die Versuchskörper einwandfrei zwischen die Elektroden eingesetzt waren, m. a. W., ob die Elektrodenendflächen genau auf den Flächen der Versuchskörper auflagen, was eine unbedingte Voraussetzung für eine einwandfreie Durchführung jedes Versuches bildet. Es war also notwendig dafür zu sorgen, daß man sich vor und, wenn nötig, auch während jeder Versuchsdurchführung davon überzeugen konnte, daß zwischen Elektroden und Versuchskörper vollständige Berührungsflächen vorhanden waren, sodaß keine unkontrollierbaren Uebergangswiderstände auftreten konnten. So wurde schließlich folgende Versuchsanordnung ausgebildet:

Für die Erhitzung der Proben wurde ein kleiner Kryptolofen hergestellt, den die nachstehende Skizze zeigt (Abb. 3). Der Mantel besteht aus zwei Schamotterohren A und B, von denen das Innere hochfeuerfest ist. Der Raum C zwischen beiden ist mit Kieselgur

---

[20]) Vgl. S. 8 und Abb. 1.

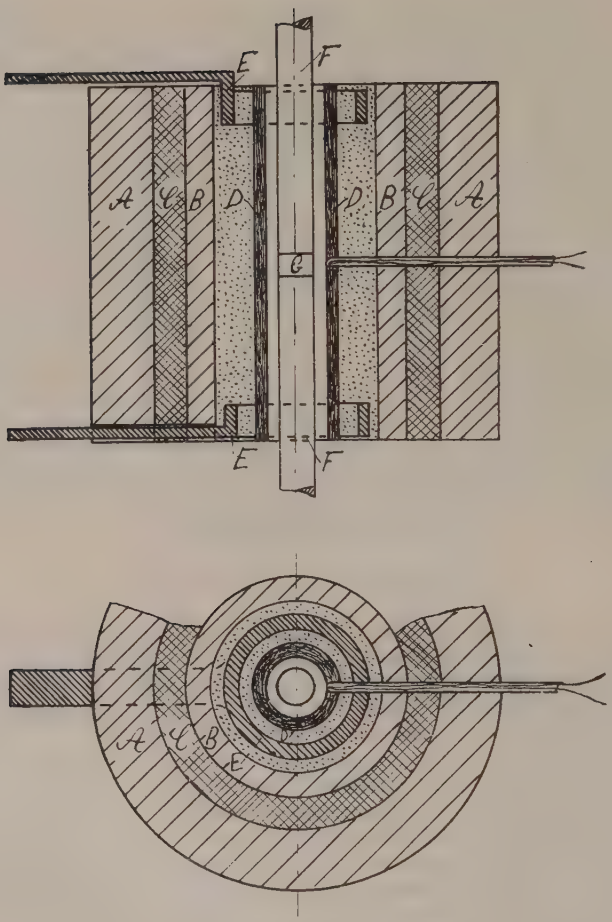

Abb. 3.

ausgefüllt. Im Inneren des Ofens befindet sich ein Rohr D aus Marquardtmasse, das eine lichte Weite von 22 mm hat. Oben und unten befindet sich je ein Eisenring E mit Halter in dem Raum zwischen dem inneren Schamotterohr und dem Marquardtrohr zur Stromzuführung. Dieser gesamte innere Raum ist mit Kryptol ausgefüllt. Der Ofen hat in halber Höhe eine Durchbohrung, durch welche ein unten zugeschmolzenes Rohr aus hochfeuerfester Masse bis an den inneren Rand des Marquardtrohres hindurchgeführt ist. Dieses Rohr dient zur Aufnahme eines Thermoelementes. Zum Heizen des Ofens wird eine Stromstärke von 20 bis 25 Amp. be-

Abb. 4.

nötigt. Der Ofen ist in einem Gestell so aufgehängt, daß er in senkrechter Richtung bewegt werden kann. (Abb. 4). In den Ofen sind von oben und unten Graphitelektroden F von 15 mm Durchmesser eingeführt, die durch geeignete Führungen genau senkrecht übereinander stehen. Die obere Elektrode wird durch 2 Federn auf die untere gepreßt. Vor Beginn des Versuchs wird der Ofen so weit gesenkt, daß die aufeinander liegenden Elektrodenenden frei liegen. Zwischen diese beiden Enden wird der Versuchskörper G gebracht. Durch eine Paste aus fein gemahlenem Graphit, die zwischen die Berührungsflächen der Elektroden und des Versuchskörpers gestrichen wird, wird dafür gesorgt, daß die Berührung an allen Teilen der Berührungsflächen gleichmäßig ist. Nun wird der Ofen so weit angehoben, daß die Warmlötstelle des Thermoelements vor der Mitte des Versuchskörpers liegt. Dann wurde angeheizt. Wenn eine der Versuchstemperaturen erreicht war, wurde der Heizstrom ausgeschaltet, der Meß-Strom eingeschaltet und abgelesen. Der Widerstand wurde aus Stromstärke und Spannung errechnet. Zu diesem Zweck war in die Versuchsstromleitung ein Amperemeter mit einem Meßbereich von 0 bis 1 Amp. eingeschaltet und ein Voltmeter mit einem solchen von 0 bis 260 Volt. Das Voltmeter war so geschaltet, daß die eine Klemme mit einer Elektrode verbunden war, während die zweite Klemme kurz vor dem Amperemeter zwischen diesem und der Anschlußdose abzweigte. Der Temperaturanstieg betrug rd. 8 °C in der Minute. Es war nun zu prüfen, ob die durch das Thermoelement angezeigte Temperatur auch wirklich der Temperatur des Versuchskörpers entsprach; zum mindesten mußte die Differenz bekannt sein. Zur Klärung dieser Frage wurde folgender Versuch angestellt: Die obere Elektrode wurde abgenommen; auf die untere wurde ein Versuchskörper gelegt, der von oben angebohrt

war. In diese Bohrung paßte ein Quarzrohr, in dessen Innerem sich ein Thermoelement befand. Der Ofen wurde nun so aufgestellt, daß die Warmlötstellen der beiden Thermoelemente sich im Ofen in gleicher Höhe befanden. Nun wurde angeheizt und die von beiden Thermoelementen angezeigten Temperaturen miteinander verglichen. Mehrfache Versuche ergaben, daß bei einem Temperaturanstieg von 8 ° C in der Minute in den Temperaturgebieten, in denen der Widerstand soweit abgenommen hatte, daß eine merkliche Leitfähigkeit eintrat, der Temperaturunterschied nur in seltenen Fällen über 5 ° C, niemals aber über 10 ° C hinausging. Schon Hartmann, S. u. A. haben sich mit dieser Frage befaßt, wie bereits vorher erwähnt wurde, und darauf hingewiesen, daß die Außentemperatur mehr der Durchschnittstemperatur entsprechen müßte als die Innentemperatur. Diese höchstens 1 % betragende Differenz konnte hier vernachlässigt werden.

Es war weiter festzustellen, wie groß der Widerstand der Apparatur war, vor allen Dingen der Uebergangswiderstand an den Berührungsflächen. Die Graphitelektroden hatten bei Zimmertemperatur einen spez. el. Widerstand von w = 0,005 Ohm/cm³. Die Gesamtlänge der beiden Elektroden betrug höchstens 0,5 m, ihr Durchmesser d = 15 mm. Der Gesamtwiderstand errechnet sich daraus zu W = 0,142 Ohm. Gefunden wurde im ungünstigsten Falle bei mehrfachen Versuchen für den gesamten Widerstand der Apparatur bei 0,4 m Elektrodenlänge ausschließlich des Uebergangswiderstandes an den Berührungsflächen der Wert W = 0,152 Ohm. Der Uebergangswiderstand wurde bestimmt, indem an Stelle des Versuchskörpers eine möglichst dünne Platte aus dem Elektrodenmaterial zwischen die beiden Elektroden gebracht wurde. Bei Anwendung derselben Sorgfalt wie bei jedem Versuch blieb der Uebergangswiderstand der Größenordnung nach immer innerhalb der zweiten Dezimale eines Ohms. Der größte gefundene Wert war 0,086 Ohm. Der gesamte Widerstand der Apparatur einschließlich des Uebergangswiderstandes beträgt also immer nur Bruchteile eines Ohms. Das ist ein geringer Bruchteil eines Prozentes von dem geringsten Widerstand, den die Versuchskörper aufweisen. Dieser Betrag kann also ohne weiteres vernachlässigt werden.

Noch eine weitere Schwierigkeit ergab sich bei der Durchführung der Versuche. Diese bestand darin, daß die Elektroden — und zwar hauptsächlich die untere — infolge des nach oben steigenden Luftstromes sehr stark abbrannten. Es war also zweckmäßig, die untere Oeffnung des Ofens zu verschließen. Diesem Zweck diente eine Eisenscheibe mit aufgelegter Asbestscheibe, die beide in der Mitte eine Ausbohrung hatten, in welche die untere Elektrode hineinpaßte. Diese Scheiben wurden auf der Elektrode in der Weise eingestellt und festgeklemmt, daß während des Versuchs der Ofen direkt auf der Asbestscheibe aufsaß. Schließlich wurde noch untersucht, ob und wieweit die Leitfähigkeit der Luft bei diesen hohen Temperaturen zu berücksichtigen sei. Dies geschah dadurch, daß in den

Ofen 2 Elektroden eingeführt wurden, deren innere Enden bei der Erhitzung in einer Entfernung von einander gehalten wurden, die der durchschnittlichen Höhe eines Probekörpers entsprach. Doch konnte ein störender Einfluß der Leitfähigkeit der Luft nicht nachgewiesen werden.

III. Die Ergebnisse der wichtigsten bisherigen Untersuchungen.

Es sei nun auf die wichtigsten bisher vorliegenden Untersuchungsergebnisse kurz eingegangen.

Stansfield, Mc Leod und Mc Mahon[21]) haben Kaledonische Schamottesteine, Silikasteine und Chromsteine untersucht. Leider fehlt bei ihnen jede Angabe über chem. Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften der Versuchskörper, wie Dichte, Porosität usw.

Verff. folgern aus ihren Versuchen, daß die Steine, die ihrer Zusammensetzung nach am meisten reinen Oxyden nahe kommen, nämlich Silika- und Magnesitsteine, ihren hohen Widerstandswert am längsten behalten.

Wertvoller und brauchbarer sind die Ergebnisse von Hartmann, Sullivan und Allen[22]). Zunächst einmal bringen sie Analysen und gelegentlich noch andere Daten ihrer Versuchskörper. Weiterhin haben sie Versuche sowohl bei Abkühlung als auch bei Erhitzung angestellt und die Unterschiede bei den Ergebnissen festgestellt. Diese Unterschiede sind im allgemeinen nicht allzugroß und vor allen Dingen bei den höheren Temperaturen praktisch ziemlich bedeutungslos. Meiner Ansicht nach sind diese Unterschiede hauptsächlich durch die Versuchsanordnung und die Versuchsdurchführung bedingt. Die Versuchskörper — Würfel von 6,4 cm Kantenlänge — werden höchstwahrscheinlich doch nicht durchgehend die angezeigte Temperatur besessen haben. Wäre es möglich gewesen, die einzelnen Ablesetemperaturen der Versuchskörper so lange konstant zu halten, bis die Würfel eine vollständig gleichmäßige Temperatur angenommen hätten, dann dürften sich doch wohl im allgemeinen Erhitzungs- und Abkühlungskurven praktisch vollständig decken.

A. V. Henry[23]) hat gleichfalls eine größere Anzahl feuerfester Stoffe untersucht. Und zwar handelt es sich hier um feuerfesten Ton, Kaolin, Sillimanit, Kieselsäure, Diaspor, Magnesit, und weiter um drei Talkarten verschiedener Herkunft, nämlich aus Maryland, Italien und Indien. H. bringt zum Teil auch Analysen und andere Angaben über die untersuchten Materialien.

---

[21]) Vergl. Fußnote [14]).
[22]) Vergl. Fußnote [15]).
[23]) Vergl. Fußnote [16]).

IV. Zusammenstellung der wichtigsten bisher vorliegenden Werte der hier im besonderen in Betracht kommenden Stoffe, ferner die eigenen Versuchsergebnisse und die Besprechung beider.

Bei den bisher vorliegenden Versuchsergebnissen handelt es sich, wie bereits erwähnt, fast durchweg um technisch verwendete Materialien, die also durch einen größeren oder geringeren Gehalt an Flußmitteln der verschiedensten Art gekennzeichnet sind. Diese Flußmittel können die Struktur des betr. Körpers in der verschiedensten Weise beeinflussen, wobei die Vorbehandlung der Probekörper, insbesondere die brenntechnische, noch eine besondere Rolle spielt. Diese Faktoren wirken natürlich stark auf den elektrischen Widerstand ein. Um sie auszuschalten, wurden für die hier ausgeführten Versuche hauptsächlich reine Substanzen gewählt. Diese lagen als Pulver vor, aus denen Versuchskörper in Form von Pastillen, ähnlich wie bei Spanner, hergestellt wurden. Es waren also Versuchskörper, bei denen räumliche Struktur, Raumfüllung usw. nicht von vornherein gegeben sind. Das sind aber Faktoren, die auf die Größe des elektrischen Widerstandes ebenfalls nicht ohne Einfluß bleiben. Bis zu einem gewissen Grad können diese Faktoren erfaßt werden durch die Porosität, zu deren Kennzeichnung bei den feuerfesten Stoffen der Begriff bzw. das Maß der „Wasseraufnahmefähigkeit" üblich ist und auch hier gebraucht wird. Allerdings ist aus dem Wert der Wasseraufnahmefähigkeit nichts zu ersehen über Größe, Anordnung und Gestalt der einzelnen Poren. Trotzdem sollte hier der Versuch gemacht werden, den Einfluß der Wasseraufnahmefähigkeit festzustellen und ev. vorhandene Zusammenhänge entsprechend auszuwerten. Zu diesem Zweck wurden bei den hier untersuchten reinen Substanzen immer vier Versuchsreihen durchgeführt, deren Probekörper sich durch den Grad der Wasseraufnahmefähigkeit voneinander unterschieden. Um diese gewünschte unterschiedliche Wasseraufnahmefähigkeit zu erreichen, wurden verschiedene Preßdrücke bei der Herstellung der Probekörper für die einzelnen Versuchsreihen angewandt, und zwar 500, 1000, 1500 und 2000 kg/cm^2. Außerdem mußten für jede Reihe die günstigsten Herstellungsbedingungen ermittelt werden, z. B. Wasserzusatz und Preßdauer.

Kieselsäure.

Auf Zahlentafel 2 sind nun die wichtigsten bisher vorliegenden Untersuchungsergebnisse, die sich auf Kieselsäure beziehen, zusammengestellt. Die Zahlentafeln sind sämtlich so angeordnet, daß in der ersten Reihe die Temperatur in ° C angegeben ist. Die zweite Reihe gibt den reziproken Wert der zugehörigen absoluten Temperatur an, und zwar der bequemeren Schreibweise wegen mit 10^4 multipliziert. Dann folgen die mit I, II usw. bezeichneten Doppelreihen, in denen die erste Zahl den numerischen Wert des Widerstandes, die zweite den dazu gehörigen Logarithmus angibt. Auf

Zahlentafel 2.

Temperatur t	1/T × 10^4	Spez. elektrischer Widerstand Ohm/ccm I w	I log w	II w	II log w	III w	III log w	IV w	IV log w
20	34,13	125×10^6	8,097					5×10^{18}	18,699
400	14,86			828×10^5	7,918				
500	12,94			113×10^5	7,053				
600	11,45			2 360 000	6,373				
700	10,28			775 000	5,899		(727°C)	40 000	4,602
800	9,32	2 380 000	6,377	300 000	5,477				
900	8,53	765 000	5,844	117 000	5,068				
1000	7,81	300 000	5,477	49 000	4,690				
1100	7,28	126 000	5,100	25 900	4,413				
1200	6,79	62 000	4,792	15 700	4,196				
1300	6,36	30 900	4,490	11 100	4,045	9 700	3,987		
1400	5,91	16 500	4,217	8 050	3,906	2 400	3,380		
1500	5,62	8 420	3,925	5 660	3,753	710	2,851		
1550	5,48					22	1,342		
1565	5,44					18	1,255		

dem zu jeder Reihe gehörenden Schaubild sind die Ergebnisse graphisch dargestellt, und zwar sowohl direkt (innere Maßstäbe) als auch logarithmisch (äußere Maßstäbe). Bei der direkten Darstellung gibt die Abszisse die Temperatur, die Ordinate den spez. elektrischen Widerstand an. Bei der logarithmischen Darstellung stellt die Ordinate den Logarithmus des spez. elektr. Widerstandes, die Abszisse den mit 10^4 multiplizierten reziproken Wert der absoluten Temperatur dar. Zur Erleichterung ist hier unter der Abszisse als zweite Bezeichnung bei den betreffenden Werten noch die entsprechende Temperatur angeführt. Auf den Schaubildern selbst sind die direkt gefundenen Werte durch Kreise, die für die logarithmische Darstellung umgerechneten durch Kreuze gekennzeichnet. In Spalte I sind die von Hartmann, S. u. A. mitgeteilten Werte angeführt. In Spalte II befinden sich diejenigen von Henry, in Spalte III die von Stansfield, Mc L. u. Mc M., und außerdem in Spalte IV zwei Werte, von denen der erste (20 ° C) von H. L. Curtis stammt, der zweite (727 ° C) den Landolt-Börnstein-Tabellen entnommen ist. In dieser Zusammenstellung kann man erhebliche Unterschiede bei den verschiedenen mitgeteilten Ergebnissen verfolgen. Man betrachte z. B. die beiden hier mitgeteilten Werte für eine Temperatur von 20 ° C. Der in Spalte I mitgeteilte Wert 125×10^6 bezieht sich auf einen handelsüblichen Silikastein, der Wert 5×10^{18} in Spalte IV auf „Kieselsäure, geschmolzen und in Bindung“ ohne weitere nähere Angaben. Vergleicht man auch sonst bei irgend einer bestimmten Temperatur die verschiedenen hier vorliegenden Werte, so findet man überall die großen Unterschiede. Auffällig ist hier und auch sonst, daß gerade bei den niedrigen Temperaturen die mitgeteilten Versuchsergebnisse der verschiedenen Forscher oft so erheblich voneinander abweichen. Das ist vielleicht so zu deuten, daß sich bei den niedrigen Temperaturen, also bei den größten zu erwartenden Werten für den elektr. Widerstand, die kleinsten Fehler in der Apparatur oder die geringste Störung irgendwelcher Art, sei es in der Stromleitung, sei es im

Versuchskörper oder sonst irgendwo, derart erheblich auswirken können, daß sich die gefundenen Werte für den elektr. Widerstand um ein oder mehrere Zehnerpotenzen ändern können, wenn man bedenkt, daß es sich um Werte hier z. B. von der Größenordnung 10^8 bis 10^{18} handelt.

Der für die Beurteilung am geeignetsten erscheinende Versuchskörper ist zweifellos der in Spalte II angeführte. Es ist ein fast reines Oxyd mit nur wenig Flußmitteln. Weiter ist von diesem Körper gesagt, daß er bei der mikroskopischen Untersuchung eine praktisch vollständige Umwandlung in Cristobalit zeigte, nachdem er vor Beginn der Versuche zweimal bei 1500° C gebrannt worden war. Leider sind über die wirkliche und scheinbare Dichte und sonstige Eigenschaften keine Angaben gemacht.

Auf den Schaubildern 2 I, II und III sind die drei Versuchsreihen graphisch dargestellt, und zwar direkt und logarithmisch. Die Ergebnisse der Spalte II zeigen, wie zu erwarten, den gleichmäßigsten Verlauf. Auch die Werte der Spalte I verlaufen regelmäßig. Beide Schaubilder zeigen, daß der Widerstand zuerst sehr rasch und dann langsamer fällt in einer Art, die graphisch einen durchaus stetigen Verlauf zeigt. Die logarithmische Darstellung bestätigt die Theorie von Rasch-Hinrichsen und von Spanner; sie ergibt Geraden. Anders ist es bei den Ergebnissen der Spalte III. Die Kurve zeigt noch einen ganz außerordentlich steilen Abfall in einem Temperaturgebiet, in dem man nach den Ergebnissen der beiden anderen Versuchsreihen schon einen einigermaßen flachen Verlauf erwarten sollte. Außerdem liegen die zu den betreffenden Temperaturen gehörenden Widerstandswerte wesentlich tiefer als bei den beiden anderen Versuchsreihen. Auch die logarithmische Darstellung ergibt

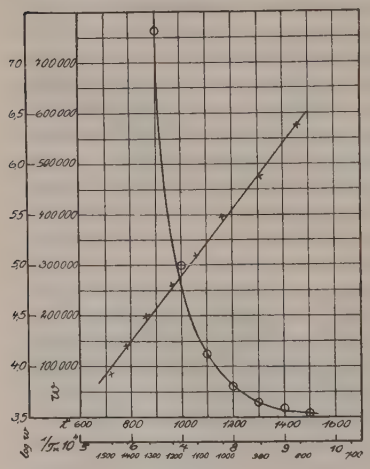

Schaubild 2, I.

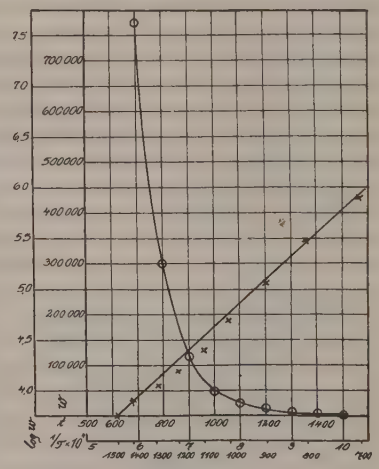

Schaubild 2, II.

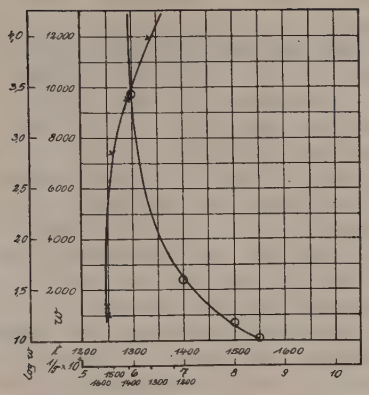

Schaubild 2, III.

keine Gerade, sondern eine Linie mit deutlich ausgesprochener Biegung. Ueber den untersuchten Stein werden keinerlei Daten mitgeteilt. Dieses abweichende Verhalten dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß der untersuchte Silikastein sehr viele Flußmittel der verschiedensten Art enthielt, die in dem untersuchten Temperaturgebiet von 1300 bis 1500 ° C teils flüssig wurden, teils es schon waren und damit die eigentlichen Leiter des elektrischen Stromes waren.

Es erschien also bei Betrachtung der bisher vorliegenden Ergebnisse von Interesse, zunächst einmal den Verlauf der Temperatur-Widerstandskurve an reiner Kieselsäure zu ermitteln, und zwar in Form eines Versuchsmaterials, das in seiner äußeren Beschaffenheit etwa den Verhältnissen in der Praxis nahe kam. Verwandt wurde Hohenbockaer Quarzsand von der reinsten im Handel erschienenen Sorte feinster Mahlung, Rückstand auf dem 4900-Maschensieb = 0 %. Diese Substanz wurde noch einige Stunden auf der Achatmühle gemahlen. Vor ihrer Verwendung wurde sie mit heißer Salzzsäure digeriert. Die chem. Analyse ergab über 99,9 % SiO_2. Aus der so vorbereiteten Substanz wurden durch Pressen die Probekörper für die 4 Versuchsreihen hergestellt.[24]) Die Körper hatten einen Durchmesser von 15 mm und eine Höhe von etwa 5 mm. Bei der Herstellung wurde Wasserzusatz nur verwandt, wenn die trocken gepreßten Körper nicht haltbar genug waren, hier nur bei einem Druck von 500 und 1000 kg/cm². Es genügte in diesem Falle, wenn man auf das Pulver, nachdem es in die Form eingefüllt war, einige Tropfen Wasser spritzte. Die Versuchskörper wurden, wenn nötig, sehr vorsichtig getrocknet, einige Stunden bei 1500 ° C gebrannt und genau ausgemessen. Ebenso

[24]) Vgl. S. 16.

wurden nach jedem Versuch Kontrollmessungen ausgeführt. Die Versuchskörper hatten ein wirkliches spez. Gewicht von s = 2,24.

Da es bei den hier durchzuführenden Versuchen weniger darauf ankam festzustellen, was die untersuchten Substanzen überhaupt für einen elektrischen Widerstand bei allen möglichen Temperaturen besitzen, als vielmehr zu untersuchen, von welchen Temperaturen an und in welcher Art der Widerstand so weit abnimmt, daß eine in der Praxis zu berücksichtigende Leitfähigkeit eintritt, so wurde bei den einzelnen Versuchsreihen der Meßbereich nach unten begrenzt durch die Temperaturen, bei denen der elektr. Widerstand noch gerade so groß ist, daß man den betreffenden Stoff als Nichtleiter bezeichnen kann. Dafür ist hier der Wert von rd. 1 Million Ohm/cm³ als Grenze angenommen worden, zugleich als Grenzwert, der mit den zur Verfügung stehenden Meßinstrumenten genügend genau festgestellt werden konnte. Als obere Grenze wurde die Temperatur von 1600 ° C gewählt, die etwa der Höchsttemperatur entspricht, der die feuerfesten Stoffe in der Praxis ausgesetzt sind.

Vor Aufstellung der eigentlichen Versuchsreihen wurde nachgeprüft, ob auch die Werte der Erhitzungskurven mit denen der Abkühlungskurven zusammenfielen. Bei einem Temperaturanstieg und -abfall von rd. 8 ° C in der Minute waren die Unterschiede, soweit sie überhaupt vorhanden waren, ganz unbedeutend. In diesem Falle wurden die Mittelwerte verwandt. Die mitgeteilten Werte sind die Mittelwerte von vier einwandfreien Versuchsdurchführungen; d. h. es waren während der Versuchsdauer keinerlei nachweisbare Störungen eingetreten, etwa in der Art, daß sich die Berührungsflächen nicht mehr gleichmäßig deckten, oder daß die gesamte Apparatur sich verschoben hatte und der Versuchskörper das Ofeninnere berührte und dergl. mehr. Die Genauigkeit der ermittelten Werte beträgt im allgemeinen ± 5 bis höchstens 10 %.

Zahlentafel 3.

Temperatur t	1/T × 10⁴	Spez. elektrischer Widerstand Ohm/ccm I w	I log w	II w	II log w	III w	III log w	IV w	IV log w
600	11,45	1 200 000	6,079	830 000	5,919	800 000	5,903	780 000	5,892
700	10,28	530 000	5,716	410 000	5,613	325 000	5,512	320 000	5,505
800	9,32	260 000	5,415	178 000	5,250	176 000	5,246	148 000	5,170
900	8,53	141 000	5,149	118 000	5,072	102 000	5,009	88 000	4,944
1000	7,81	89 500	4,952	61 000	4,785	57 500	4,760	42 000	4,623
1100	7,28	62 000	4,792	48 000	4,681	41 000	4,613	31 500	4,498
1200	6,79	38 000	4,581	32 000	4 505	28 200	4,450	24 600	4,391
1300	6,36	24 500	4,389	22 000	4,342	17 800	4,250	14 800	4,170
1400	5,91	17 500	4,234	17 000	4,230	13 200	4,121	10 800	4,033
1500	5,62	14 200	4,152	13 000	4,114	10 300	4,013	9 700	3,987
1600	5,34	10 800	4,033	9 100	3,959	8 500	3,929	7 100	3,851

I.	Wasseraufnahmefähigkeit:	15,2 %	Porenvolumen: 25,42 %
II.	,,	13,5 %	,, 23,23 %
III.	,,	11,3 %	,, 20,22 %
IV.	,,	10,7 %	,, 19,35 %

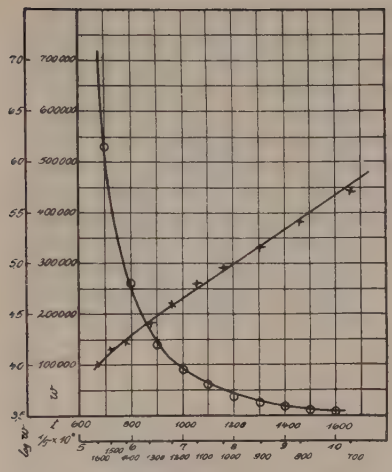

Schaubild 3, I.

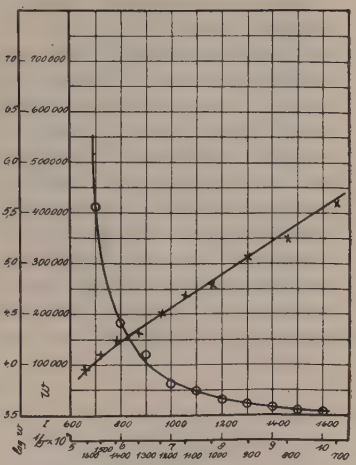

Schaubild 3, II.

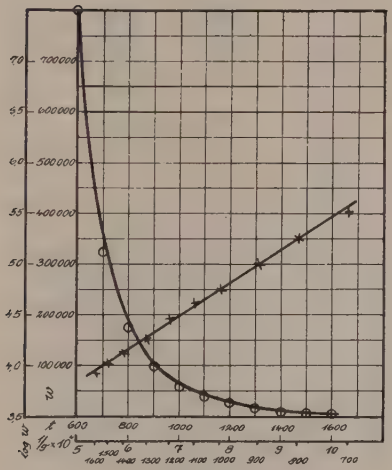

Schaubild 3, III.

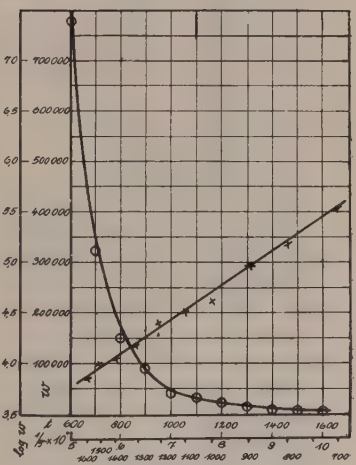

Schaubild 3, IV.

Auf Zahlentafel 3 sind die Versuchsreihen mit ihren Einzelergebnissen zusammengestellt. Wie vorauszusehen war, zeigte es sich, daß je dichter der Körper, um so geringer sein elektr. Widerstand war. Eine einfache Gesetzmäßigkeit zwischen Wasseraufnahmefähigkeit und elektr. Widerstand ist hier nicht zu ermitteln.

Was die einzelnen Versuchsreihen selbst betrifft, so ist bei jeder einzelnen festzustellen, daß die Werte für den Widerstand zunächst ganz außerordentlich stark abnehmen, daß aber der Grad der Abnahme mit höherer Temperatur immer schwächer wird. Die Schaubilder 3, I—IV zeigen die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse. Die direkten Kurven sind außerordentlich charakteristisch und zeigen deutlich den wechselnden, aber durchaus stetigen Verlauf des Zusammenhanges zwischen Temperatur und Widerstand. Die Aehnlichkeit der gefundenen Kurven mit denen von logarithmischen Funktionen läßt sich nicht von der Hand weisen. Das logarithmische Schaubild läßt sich tatsächlich in allen vier Fällen einigermaßen befriedigend als Gerade darstellen. Allerdings zeigen die logarithmischen Darstellungen der Reihen I und II für die höheren Temperaturen eine leichte Abbiegung nach unten.

Tonerde.

Zahlentafel 4.

Temperatur t	$1/T \times 10^4$	Spez. elektr. Widerstand Ohm/ccm I w	I log w	II w	II log w
20	34,13	$<133\times10^6$	<8,124		
535	12,40			476×10^5	7,678
721	10,06			49×10^5	6,690
800	9,32	109 000	5,037		
900	8,53	32 500	4,512		
908	8,47			24×10^5	6,380
1000	7,81	17 200	4,236		
1040	7,61			750 000	5,875
1100	7,28	9 200	3,964		
1200	6,79	6 100	3,785		
1300	6,36	5 600	3,748		
1400	5,91	2 200	3,342		
1500	5,62	1 100	3,041		

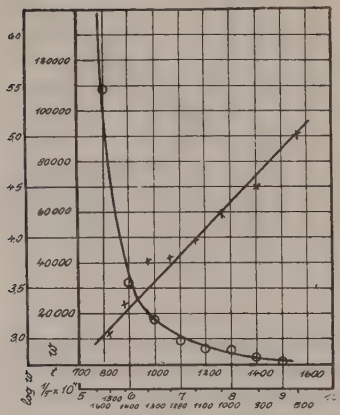

Schaubild 4, I.

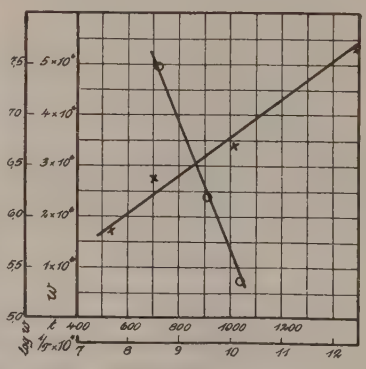

Schaubild 4, II.

Ueber Tonerde sind hier die Versuchsergebnisse von zwei früheren Versuchsreihen mitgeteilt, die auf Zahlentafel 4 und den dazu gehörenden Schaubildern 4 I und II aufgeführt sind. Das von Hartman, S. u. A. untersuchte Material (Reihe I) ist einem Bauxitstein entnommen, wie er handelsüblich verwandt wird. Seine Widerstandsabnahme zeigt einen regelmäßigen Verlauf; die direkte graphische Darstellung ergibt in ihrem charakteristischen Verlauf eine durchaus stetige Kurve. Die logarithmische graphische Darstellung wirkt sich nicht so glatt aus. Legt man durch die gefundenen Werte eine Gerade, so muß man eine erhebliche Streuung einzelner Punkte feststellen. Die Werte von Saunders (Reihe II) beziehen sich auf „Tonerde in Bindung", wie von ihm angegeben. Die chemische Zusammensetzung ist nicht mitgeteilt; doch kann man wohl ein einigermaßen reines Material annehmen. Wertvoll ist die Angabe der scheinbaren und wirklichen Dichte. Aus diesen beiden Daten läßt sich errechnen, daß der Versuchskörper eine Wasseraufnahmefähigkeit von 10,77 % hatte. Bei den Ergebnissen dieser Versuchsreihe fällt der selbst für die hier zu erwartenden Verhältnisse außerordentlich große Abfall des Widerstandes zwischen 535 und 721 ° C auf. Die direkte Darstellung ergibt für die drei höchsten Werte keine gebogene Kurve, sondern eine Gerade. Diese Eigenart macht sich natürlich auch bei der logarithmischen Darstellung bemerkbar. Es ist zwar hier eine Gerade durch die gefundenen Punkte gelegt; doch ist die Streuung so groß, daß von einer Befolgung der Gesetzmäßigkeit zwischen 1/T und log w kaum die Rede sein kann.

Zur Nachprüfung und Vervollständigung der bisher vorliegenden Werte wurde wie vorher bei den Versuchen mit Kieselsäure verfahren. Als Ausgangsmaterial wurde ein chemisch reines Tonerdehydrat, das nur Spuren von Verunreinigungen enthielt, verwandt. Der größte Teil davon wurde durch Glühen in Al_2O_3 übergeführt. Geglühtes und Ungeglühtes wurden im Verhältnis 1 Gwt. $Al(OH)_3$ zu rd. 8 Gwt. Al_2O_3 gemischt. Daraus wurden wie üblich Probekörper hergestellt und gebrannt. Die Probekörper waren zunächst ohne

Zahlentafel 5.

Temperatur		Spez. elektrischer Widerstand Ohm/ccm							
t	1/T × 10^4	I		II		III		IV	
		w	log w	w	log w	w	log w	w	log w
1000	7,81	790 000	5,898	730 000	5,863	640 000	5,860	590 000	5,770
1100	7,28	340 000	5,531	310 000	5,491	250 000	5,398	240 000	5,380
1200	6,79	110 000	5,041	105 000	5,021	74 000	4,869	69 000	4,839
1300	6,36	56 000	4,748	52 000	4,716	29 000	4,462	27 000	4,431
1400	5,91	22 000	4,342	20 000	4,301	19 500	4,290	14 500	4,161
1500	5,63	14 300	4,155	9 200	3,964	7 500	3,875	6 900	3,839
1600	5,34	5 200	3,716	4 700	3,672	4 100	3,613	4 000	3,602

I.	Wasseraufnahmefähigkeit:	10,2 %	Porenvolumen: 28,02 %
II.	,,	9,1 %	,, 25,78 %
III.	,,	6,9 %	,, 20,85 %
IV.	,,	6,0 %	,, 18,63 %

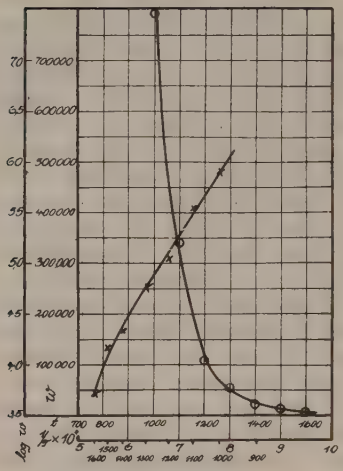

Schaubild 5, I.

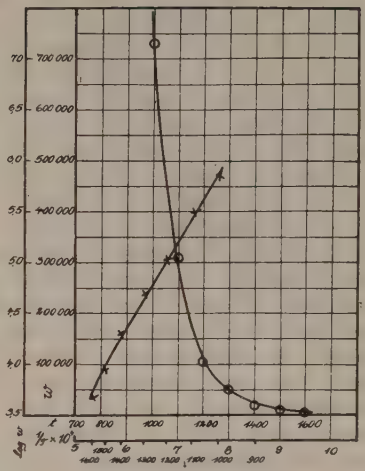

Schaubild 5, II.

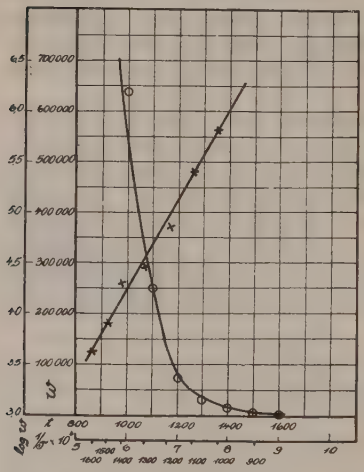

Schaubild 5, III.

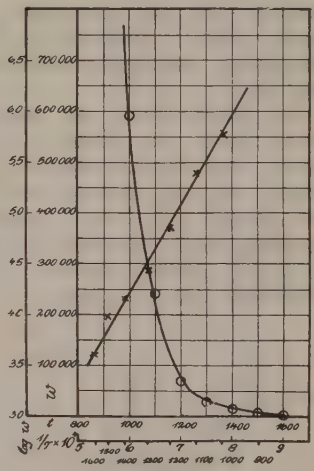

Schaubild 5, IV.

Hydratzusatz hergestellt worden. Doch zeigte es sich, daß diese Körper nach dem Brennen so wenig Zusammenhalt hatten, daß sie zerfielen, wenn sie nicht mit größter Vorsicht behandelt wurden. Das amorphe Hydrat wirkte also als Bindemittel und verfestigte die Körper einigermaßen. Die gebrannten Probekörper hatten ein wirk-

liches spez. Gewicht von s = 3,82. Für die Herstellung der Probekörper, ebenso für die Durchführung und Auswertung der Versuche gilt das vorher bei Kieselsäure Gesagte. Es wurden wiederum 4 Versuchsreihen durchgeführt. Auf Zahlentafel 5 und den dazu gehörenden Schaubildern 5 I bis IV sind die Versuchsergebnisse dargestellt. Die direkten Kurven ergeben den erwarteten charakteristischen Verlauf. Die einzelnen Werte zeigen nur eine ganz geringe Streuung und liegen infolgedessen gut in der Kurve. Auch der Erfolg der logarithmischen Darstellung kann als befriedigend angesprochen werden. Bei Reihe I liegt der zu 1600 ° C gehörende Wert allerdings ziemlich weit unterhalb der Geraden.

Magnesia.

Zahlentafel 6.

Temperatur		Spez. elektr. Widerstand Ohm/ccm			
		I		II	
t	$1/T \times 10^4$	w	log w	w	log w
20	34,13	137×10^6	8,137		
800	9,32	5×10^6	6,699		
900	8,53	1 240 000	6,093		
1000	7,81	708 000	5,850		
1100	7,28	560 000	5,748		
1200	6,79	193 000	5,285		
1300	6,36	67 400	4,829	6 200	3,792
1400	5,91	32 400	4,350	420	2,623
1500	5,62	2 500	3,398	55	1,740
1550	5,48			30	1,477
1565	5,44			25	1,398

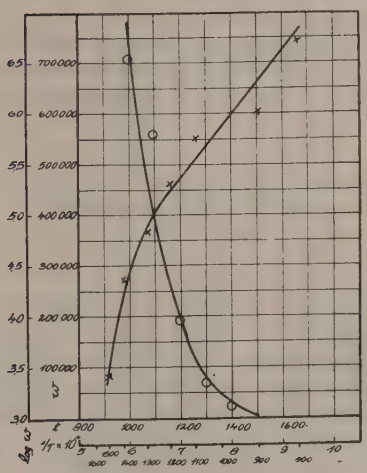

Schaubild 6, I.

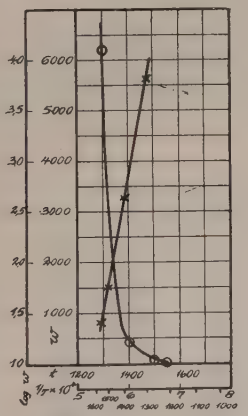

Schaubild 6, II.

Ein weiteres Oxyd, das in der Industrie der feuerfesten Steine und bei deren Verbrauchern eine große Rolle spielt, ist das Magnesiumoxyd. Man denke an seine Verwendung in Form von Magnesitsteinen und Magnesitmasse. Die darüber bisher vorliegenden Versuchsergebnisse sind sehr knapp. Die wichtigsten sind auf Zahlentafel 6 und den Schaubildern 6 I und II dargestellt. Reihe I zeigt die Versuchsergebnisse bei einem von Hartmann, S. u. A. untersuchten Magnesitstein der handelsüblichen Art. Die Menge der Flußmittel bedingt in den höheren Temperaturen einen außerordentlich starken Abfall des Widerstandes. Das macht sich sowohl in der direkten als auch in der logarithmischen graphischen Darstellung bemerkbar. Es ist festzustellen, daß bei etwa 1200 ° C eine unverhältnismäßig starke Verminderung des Widerstandes einsetzt. Die logarithmische Darstellung durch eine Gerade wird, wie ersichtlich, unmöglich. Diese plötzliche sprunghafte Abnahme des Widerstandes dürfte so zu erklären sein, daß die Flußmittel sich jetzt im flüssigen Zustand befinden. Auch der in Reihe II aufgeführte Versuchskörper verhält sich ähnlich. Es handelt sich um einen von Stansfield, Mc L. u. Mc M. untersuchten Magnesitstein, dessen scheinbare und wirkliche Dichte mitgeteilt wird, woraus sich die Wasseraufnahmefähigkeit zu 9,7 % errechnet. Bekanntlich ist für die Herstellung eines festen Magnesitsteines ein erheblicher Anteil an Flußmitteln unerläßlich; und so ist es zu erklären, daß der Stein bei den untersuchten Temperaturen einen so geringen elektr. Widerstand zeigt, der außerdem so stark abfällt, daß z. B. innerhalb eines Temperaturintervalls von 100 ° C der untere Wert nur noch $^1/_{10}$ des oberen beträgt. Die direkte graphische Darstellung zeigt infolgedessen einen außerordentlich steilen Verlauf. Der logarithmische Verlauf läßt sich durch eine Gerade einigermaßen befriedigend darstellen.

Zur Vervollständigung und Ergänzung der bisher vorliegenden Versuchsergebnisse wurden nun die üblichen 4 Versuchsreihen durchgeführt. Als bestes Herstellungsverfahren für die Probekörper stellte

Zahlentafel 7.

Temperatur		Spez. elektrischer Widerstand Ohm/ccm							
t	$1/T \times 10^4$	I		II		III		IV	
		w	log w	w	log w	w	log w	w	log w
900	8,53			1 100 000	6,041	685 000	5,836	660 000	5,820
1000	7,81	628 000	5,798	420 000	5,623	190 000	5,279	160 000	5,204
1100	7,28	215 000	5,332	104 000	5,017	61 500	4,789	52 000	4,716
1200	6,79	82 000	4,914	35 000	4,544	24 000	4,380	19 200	4,283
1300	6,36	24 000	4,380	12 300	4,090	10 500	4,021	10 100	4,004
1400	5,91	8 900	3,949	6 300	3,799	4 100	3,613	3 900	3,591
1500	5,62	4 600	3,663	3 200	3,505	2 600	3,415	2 300	3,362
1600	5,34	1 500	3,176	1 400	3,146	1 300	3,114	1 100	3,041

I.	Wasseraufnahmefähigkeit:	11,8 %	Porenvolumen: 28,16 %
II.	,,	9,9 %	,, 24,75 %
III.	,,	6,2 %	,, 17,08 %
IV.	,,	5,3 %	,, 14,97 %

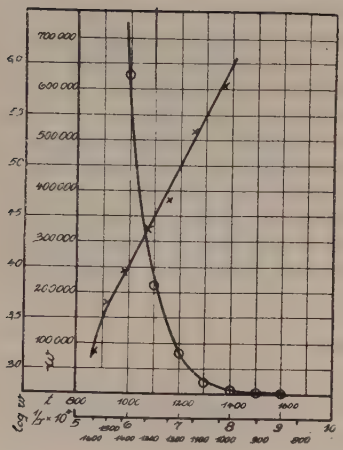

Schaubild 7, I.

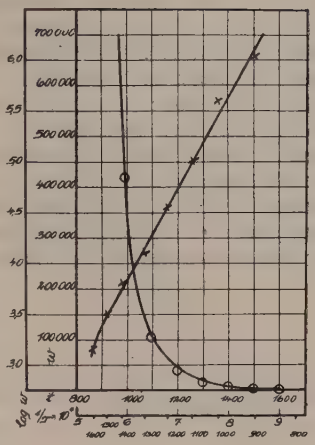

Schaubild 7, II.

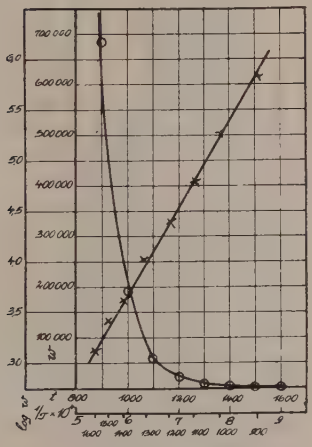

Schaubild 7, III.

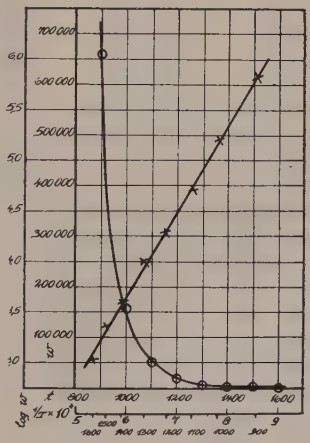

Schaubild 7, IV.

sich dabei folgendes heraus: Als Ausgangsmaterial wurde ein reines von der Firma Basse-Breslau geliefertes Magnesiumoxyd benutzt. Diese Substanz wurde zunächst bei rd. 1200 ° C vorgebrannt. Dann wurde das trockene Pulver in die Form gefüllt, 2—3 Tropfen Wasser darauf gespritzt, gepreßt und gleich gebrannt, wobei natürlich darauf zu achten war, daß die Temperatur zunächst sehr langsam gesteigert

wurde. Die gebrannten Probekörper hatten ein wirkl. spez. Gewicht von s = 3,32. Die Versuchsergebnisse sind auf Zahlentafel 7 und den Schaubildern 7, I—IV dargestellt. Die Kurven verlaufen etwas steiler als diejenigen der bisher aufgeführten Materialien. Eine merkliche Leitfähigkeit tritt erst ziemlich spät ein, nämlich erst bei rd. 900 ° C. Dadurch wird der Teil der Kurve, der sich der Wagerechten nähert, ziemlich kurz. An sich verlaufen die Kurven regelmäßig. Die logarithmischen Werte lassen sich recht gut zu einer Geraden zusammenfassen. Der Widerstandswert bei 1600 ° C für die Reihe I liegt auffällig tief unter der Geraden, was auf Schaubild 7, I durch eine leichte Abbiegung der Geraden nach unten angedeutet ist.

Kalk.

Zahlentafel 8.

Temperatur t	1/T × 10⁴	Spez. elektrischer Widerstand Ohm/ccm I w	I log w	II w	II log w	III w	III log w	IV w	IV log w
900	8,53			1 800 000	6,255	1 600 000	6,024	1 160 000	6,064
1000	7,81	540 000	5,732	390 000	5,591	350 000	5,544	240 000	5,380
1100	7,28	165 000	5,217	154 000	5,187	95 000	4,978	71 000	4,851
1200	6,79	41 000	4,613	39 000	4,391	38 000	4,580	28 000	4,447
1300	6,36	15 000	4,176	14 000	4,146	15 000	4,176	8 200	3,914
1400	5,91	6 300	3,799	5 800	3,763	3 800	3,580	4 000	3,602
1500	5,62	2 500	3,398	2 300	3,362	2 200	3,342	1 800	3,255
1600	5,34	1 400	3,146	1 200	3,079	1 200	3,079	960	2,982

I.	Wasseraufnahmefähigkeit:	13,8 %	Porenvolumen: 31,35 %
II.	„	10,1 %	„ 25,25 %
III.	„	9,0 %	„ 23,14 %
IV.	„	8,2 %	„ 21,52 %

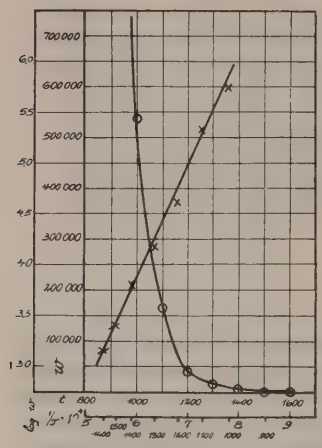

Schaubild 8, I.

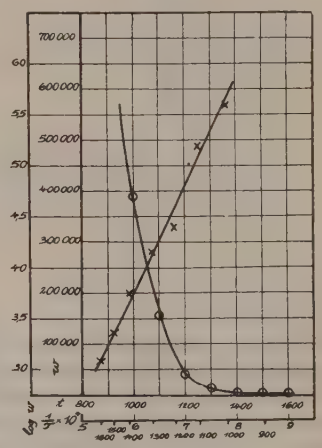

Schaubild 8, II.

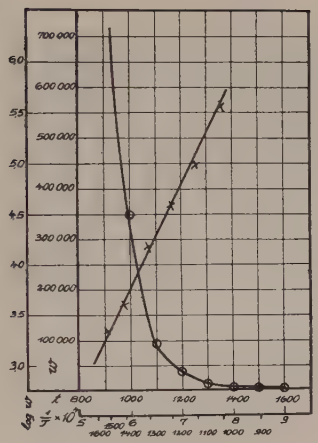

Schaubild 8, III.

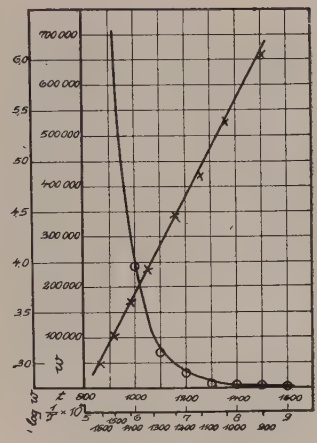

Schaubild 8, IV.

Weiter wurden Versuche mit Calciumoxyd durchgeführt. CaO selbst findet als feuerfestes Material nicht Verwendung. Versuchsergebnisse, die hier von Wichtigkeit sein könnten, liegen nicht vor. Doch spielt das Kalk-Magnesiagestein, das unter dem Namen Dolomit bekannt ist, eine große Rolle vor allen Dingen in den Stahlwerken, wo es gebrannt als Sinterdolomit bei der Auskleidung der Ofenherde usw. von großer Bedeutung ist. Das in chemischer und physikalischer Hinsicht ähnliche Verhalten von CaO und MgO läßt auch in Bezug auf den elektr. Widerstand einen ähnlichen Verlauf erwarten, was auch zutrifft. Als Ausgangsmaterial wurde ein chemisch reines $CaCO_3$ benutzt. Dieses wurde zunächst bei etwa 1400 °C gebrannt; darauf wurden sofort die Probekörper hergestellt. Die Herstellung geschah derart, daß das für den Versuch erforderliche CaO-Pulver in die Preßform gebracht, dann ein Tropfen Wasser auf das Pulver gespritzt und gepreßt wurde. Die hergestellten Probekörper wurden sofort bei rd. 1500 °C gebrannt. Die Wasseraufnahmefähigkeit wurde indirekt durch Alkohol festgestellt. Das wirkl. spez. Gewicht wurde zu s = 3,35 ermittelt. Die Ergebnisse der durchgeführten Versuchsreihen sind auf Zahlentafel 8 und den Schaubildern 8, I—IV dargestellt. Die direkte graphische Darstellung zeigt einen befriedigend stetigen Verlauf aller 4 Kurven. Das gleiche gilt für die logarithmische graphische Darstellung, die in allen 4 Fällen Geraden ergibt.

Schamotte.

Des weiteren befaßten sich die hier durchgeführten Versuche mit einem feuerfesten Stoff, der heute immer noch — zum mindesten der verbrauchten Menge nach — die wichtigste Rolle in der Industrie der feuerfesten Steine und bei deren Abnehmern spielt. Das ist der gebrannte Ton, die Schamotte. Das Ausgangsmaterial für die Herstellung der Schamottesteine bilden die verschiedenen feuerfesten Tone, deren Grundmasse bekanntlich die Tonsubstanz ist, die im Kaolin im allgemeinen der Formel $Al_2O_3 . 2SiO_2 . 2H_2O$ mit 39,7 % Al_2O_3, 46,4 % SiO_2 und 13,9 % H_2O nahekommt. Durch das Brennen wird das Wasser ausgetrieben und es bleibt der gebrannte Ton, eben die Schamotte, von der theoretischen Zusammensetzung 46,1 %

Zahlentafel 9.

Temperatur t	1/T × 10^4	Spez. elektrischer Widerstand Ohm/ccm I w	I log w	II w	II log w	III w	III log w	IV w	IV log w
20	34,13	137×10^6	8,137						
300	17,45					6 600 000	6,820	13 300 000	7,124
400	14,86					729 000	5,863	1 450 000	6,161
500	12,94					140 000	5,146	269 000	5,430
600	11,45			21 000	4,322	42 200	4,625	74 700	4,873
700	10,28			17 000	4,230	15 800	4,199	30 200	4,480
800	9,32	57 600	4,760	13 000	4,114	7 010	3,864	14 600	4,164
900	8,53	20 600	4,313	9 000	3,954	3 530	3,548	7 440	3,872
1000	7,81	10 800	4,033	6 600	3,820	2 120	3,326	3 910	3,592
1100	7,28	6 590	3,819	4 400	3,643	1 470	3,167	2 350	3,371
1200	6,79	4 160	3,619	2 300	3,362	1 050	3,021	1 460	3,164
1300	6,36	2 460	3,391	1 300	3,114	864	2,937	1 050	3,025
1400	5,91	1 420	3,152	690	2,839	721	2,852	864	2,937
1500	5,62	890	2,949	280	2,447	582	2,765	681	2,833
1550	5,48			60	1,785				

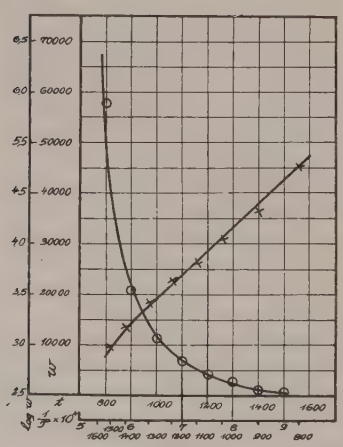

Schaubild 9, I.

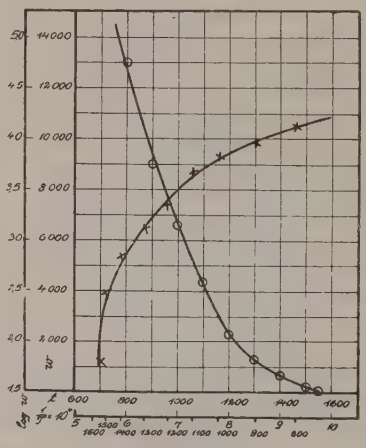

Schaubild 9, II.

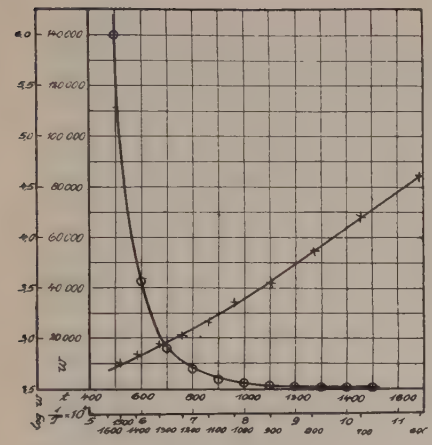

Schaubild 9, III.

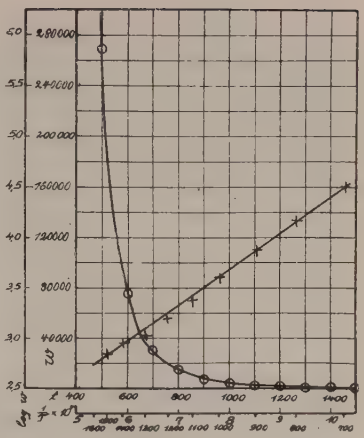

Schaubild 9, IV.

Al_2O_3 und 53,9 % SiO_2. Auf die Konstitution dieser Schamotte soll hier nicht näher eingegangen werden; es sei nur so viel gesagt, daß sie nicht etwa eine chemische Verbindung von der Formel $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ darstellt.

Ueber den elektrischen Widerstand von Schamotte sind hier 4 Versuchsreihen gebracht, die auf Zahlentafel 9 und den Schaubildern 9, I bis IV zusammengestellt sind. Reihe I zeigt die Versuchsergebnisse eines sehr guten feuerfesten Tons (Hartmann, S. u. A.). Wie zu erwarten, ist der Widerstand relativ gering. Die direkte graphische Darstellung ergibt eine durchaus stetig verlaufende Kurve; durch die logarithmischen Werte läßt sich bequem eine Gerade legen. Anders ist es mit den Ergebnissen der Reihe II (Stansfield, Mc L. u. Mc M.). Es handelt sich hier um einen kaledonischen Schamottestein, über den sonst gar keine Angaben gemacht werden. Es läßt sich aber nach den Versuchsergebnissen annehmen, daß das Herstellungsmaterial sehr viel Beimengungen enthalten haben muß, nämlich die üblichen Flußmittel und außerdem Kieselsäure in Form von Quarzsand. Diese Bestandteile werden schon beim Brennen Silikate gebildet haben, die in Form von verhältnismäßig niedrig schmelzenden Gläsern vorlagen. Dementsprechend hat dieses Material bei 600 ° C einen elektr. Widerstand von nur 21000 Ohm/cm³; dieser Widerstand fällt sehr rasch bis 60 Ohm/cm³ bei 1550 ° C. Bei der direkten Kurve ist daher der sonst so typische steile Ast nicht vorhanden. Die logarithmische Darstellung weicht von der Geraden vollständig ab; sie ergibt vielmehr eine nach unten abbiegende Kurve, die im letzten Teil fast senkrecht abfällt.

Bei Reihe III (A. V. Henry) handelt es sich um einen feuerfesten Ton, von dem die Analyse des Rohmaterials mitgeteilt wird. Aus

der Analyse ist ersichtlich, daß es sich um ein Material handelt, wie es für die Herstellung der üblichen tonerdereicheren Schamottesteine benutzt wird. Der elektr. Widerstand ist verhältnismäßig gering. Die direkte graphische Darstellung zeigt eine regelmäßige stetige Abnahme des Widerstandes, die dem auch sonst typischen Kurvenverlauf entspricht. Die logarithmische Darstellung ergibt in dem Temperaturintervall von 500 bis 1000 ° C eine Gerade; die Werte von 1100 bis 1500 ° C liegen jedoch etwas höher, so daß die logarithmische Kurve von etwa 1100 ° C ab eine leichte Abbiegung nach der Ordinate hin zeigt. Bei Reihe IV (A. V. Henry) handelt es sich um einen Kaolin, dessen rationelle Analyse, bezogen auf die getrocknete Ausgangssubstanz, sich aus den mitgeteilten Daten etwa wie folgt schätzen läßt: Tonsubstanz = 94,0 %, Feldspat = 4,5 %, außerdem geb. Wasser = 0,75 %, Fe_2O_3 = 0,55 %, TiO_2 = 0,03 %. Es handelt sich also um ein verhältnismäßig reines Material. Das kommt auch in den Werten für den elektr. Widerstand zum Ausdruck, vor allen Dingen bei den niedrigen Temperaturen, wo er bedeutend größer ist als z. B. bei dem Material von Reihe III. Die direkte graphische Darstellung zeigt den üblichen regelmäßigen Kurvenverlauf; die logarithmischen Werte ergeben eine Gerade.

Es handelte sich hier nun darum, den elektr. Widerstand der reinen Tonsubstanz festzustellen. Als Ausgangsmaterial wurde der reinste, feinst geschlämmte Zettlitzer Kaolin benutzt. Der größte Teil der Versuchssubstanz wurde bei rd. 1200 ° C vorgebrannt und darauf soweit zerkleinert, daß er durch das 4900-Maschen-Sieb ging. Um die Brennschwindung der Versuchskörper möglichst gering zu halten, wurde der Anteil an gebrannter Substanz so groß gewählt, daß die Masse für die Probekörper eben noch plastisch war. Das war etwa bei einem Verhältnis Ungebranntes/Gebranntes = 1/10 der Fall. Nach dem Pressen wurde der Körper bei rd. 1500 ° C gebrannt. Die Probekörper hatten ein wirkl. spez. Gewicht von s = 2,61. Die

Zahlentafel 10.

Temperatur		Spez. elektrischer Widerstand Ohm/ccm							
t	1/T × 10^4	I		II		III		IV	
		w	log w	w	log w	w	log w	w	log w
600	11,45			2 000 000	6,301				
700	10,28	630 000	5,799	480 000	5,681	450 000	5,653	420 000	5,623
800	9,32	195 000	5,290	140 000	5,146	120 000	5,079	120 000	5,079
900	8,53	56 500	4,752	45 000	4,653	45 000	4,653	43 000	4,633
1000	7,81	20 500	4,312	16 000	4,204	15 500	4,190	15 300	4,185
1100	7,28	13 200	4,121	8 800	3,944	8 200	3,914	8 100	3,908
1200	6,79	5 400	3,732	5 600	3,748	5 300	3,724	5 200	3,716
1300	6,36	3 200	3,505	2 900	3,462	2 700	3,434	2 500	3,398
1400	5,91	1 800	3,255	1 500	3,176	1 400	3,146	1 400	3,146
1500	5,62	1 100	3,041	1 100	3,041	1 030	3,013	1 000	3,000
1600	5,34	890	2,949	800	2,903	790	2,899	760	2,881

I.	Wasseraufnahmefähigkeit:	8,1 %	Porenvolumen 17,46 %
II.	,,	6,8 %	,, 15,08 %
III.	,,	6,5 %	,, 14,51 %
IV.	,,	6,0 %	,, 13,54 %

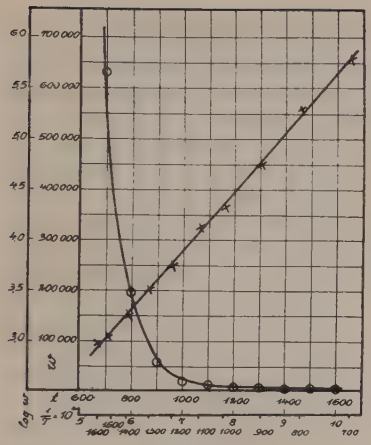

Schaubild 10, I.

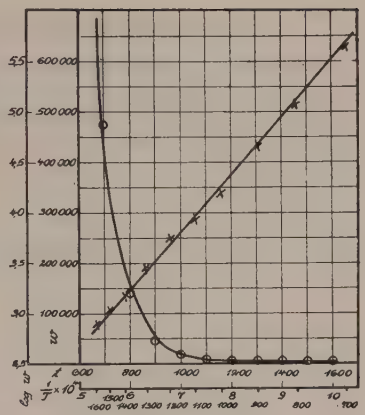

Schaubild 10, II.

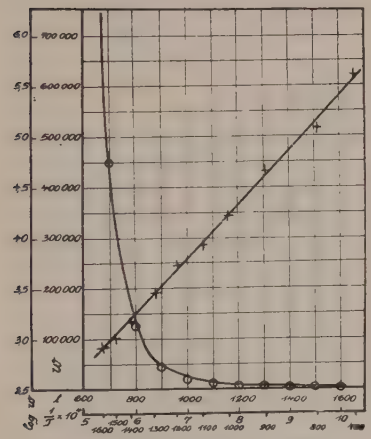

Schaubild 10, III.

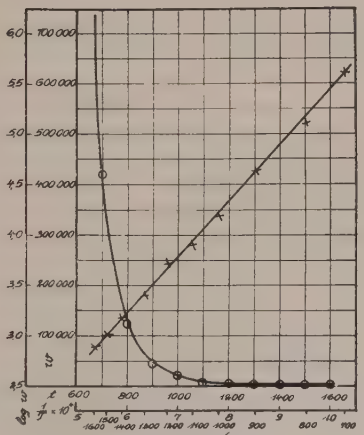

Schaubild 10, IV.

Versuchsergebnisse sind auf Zahlentafel 10 dargestellt. Die Schaubilder 10, I—IV zeigen die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse. Sie zeigen sämtlich einen befriedigenden Verlauf. Die Tatsache, daß der Widerstand sehr rasch auf einen verhältnismäßig niedrigen Wert fällt, wirkt sich bei der direkten graphischen Darstellung dadurch aus, daß der Zweig der Kurve, der sich der Abszisse nähert, verhältnismäßig lang ist. Die logarithmische Darstellung ergibt durchweg Geraden.

Schamotte und Kieselsäure mit Flußmittelzusatz.

Im Anschluß an die bisherigen Versuche wurden noch einige Versuchsreihen durchgeführt, die den Einfluß eines Flußmittelzusatzes auf den elektr. Widerstand von feuerfesten Stoffen zeigen sollten. Es wurden Flußmittel von solcher Menge und Art gewählt, wie sie auch bei den üblichen feuerfesten Steinen vorkommen. Untersucht wurden Körper aus gebranntem Kaolin mit einem Zusatz von 1,0 % Fe_2O_3 und solche mit einem Zusatz von 2,0 % Fe_2O_3, ferner solche aus Kieselsäure mit einem Zusatz von 2,0 % CaO und solche mit einem Zusatz von 1,0 % Fe_2O_3. Für die Herstellung dieser Probekörper wurde ein Preßdruck von 1000 kg/cm² angewandt. Für die Zusammensetzung der Körper wurde analog den vorher angeführten Versuchen Zettlitzer Kaolin bzw. Hohenbockaer Quarzsand und als Zusatz die betreffenden reinen Oxyde verwandt. Für die Herstellung und Vorbehandlung dieser Versuchskörper gilt das bei den Versuchen mit den reinen Grundstoffen Gesagte. Die Versuchsergebnisse sind auf Zahlentafel 11 und den Schaubildern 11, I—IV dargestellt. Die direkte und die logarithmische graphische Darstellung zeigen einen durchaus regelmäßigen Kurvenverlauf. Auch die Versuche mit Kieselsäure mit einem Zusatz von 2,0 % CaO bzw. 1,0 % Fe_2O_3 zeigen normale Ergebnisse.

Geglühtes Kieselsäurehydrat.

Ferner wurde eine Versuchsreihe mit einem geglühten Kieselsäurehydrat durchgeführt. Die Ausgangssubstanz, Kieselsäurehydrat der Fa. C. A. F. Kahlbaum, wurde zunächst bei rd. 1200 ° C geglüht, darauf wurden die Versuchskörper unter Zugabe von einigen Tropfen Wasser bei einem Druck von 1000 kg/cm² hergestellt und bei rd.

Zahlentafel 11.

Temperatur		Spez. elektrischer Widerstand Ohm/ccm									
t	$1/T \times 10^4$	I		II		III		IV		V	
		w	log w	w	log w	w	log w	w	log w	w	log w
500	12,94	530 000	5,724	420 000	5,623						
600	11,45	120 000	5,079	95 000	4,978	674 000	5,829	543 000	5,736		
700	10,28	56 000	4,748	32 000	4,505	251 000	5,398	158 000	5,199	740 000	5,869
800	9,32	16 000	4,204	15 500	4,190	110 000	5,041	64 000	4,806	236 000	5,373
900	8,53	8 200	3,914	6 800	3,833	52 000	4,716	32 600	4,513	128 000	5,107
1000	7,81	4 240	3,628	2 800	3,477	23 400	4,369	11 500	4,061	64 000	4,806
1100	7,28	2 250	3,352	1 960	3,292	13 200	4,121	8 820	3,946	39 700	4,599
1200	6,79	1 800	3,255	1 300	3,114	7 600	3,881	3 910	3,592	22 300	4,348
1300	6,36	1 110	3,041	740	2,869	4 680	3,679	3 140	3,497	16 000	4,220
1400	5,91	690	2,839	550	2,740	3 460	3,539	2 080	3,318	9 600	3,982
1500	5,62	490	2,698	410	2,613	2 640	3,422	1 250	3,097	8 200	3,914
1600	5,34	380	2,580	290	2,462	1 980	3,297	1 060	3,025	5 400	3,732

I. Zettlitzer Kaolin + 1,0 % Fe_2O_3, Wasseraufnahmefähigkeit: 5,2 %
II. Zettlitzer Kaolin + 2,0 % Fe_2O_3, „ 4,2 %
III. Kieselsäure + 2,0 % CaO, „ 7,1 %
IV. Kieselsäure + 1,0 % Fe_2O_3, „ 7,1 %
V. Geglühtes Kieselsäurehydrat, „ 17,9 %

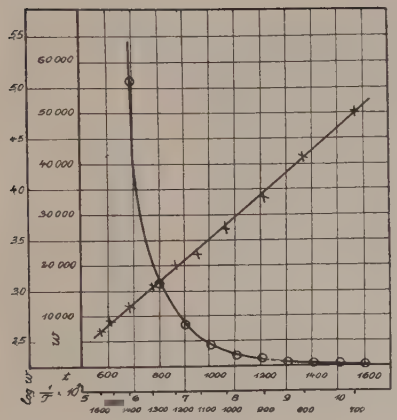

Schaubild 11, I.

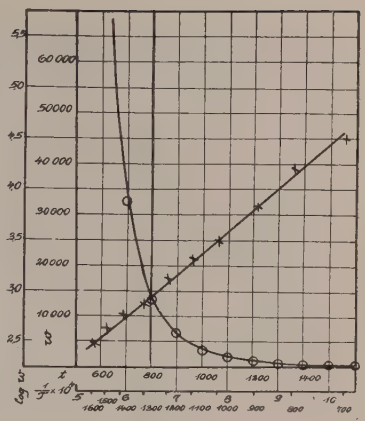

Schaubild 11, II.

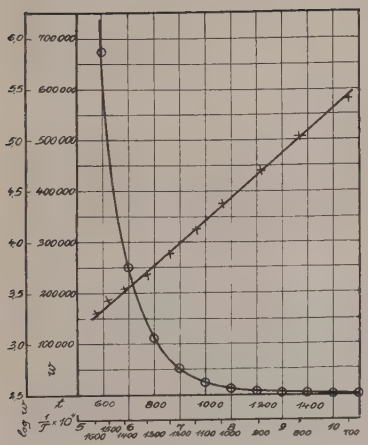

Schaubild 11, III.

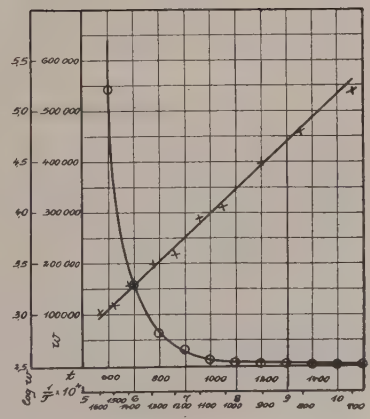

Schaubild 11, IV.

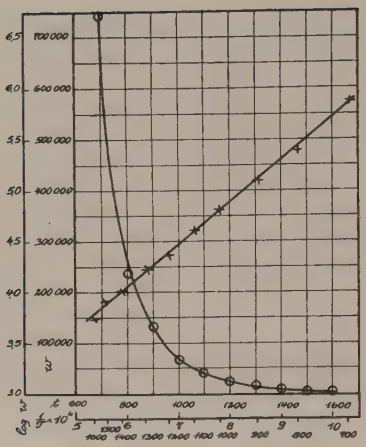

Schaubild 11, V.

1500 ° C gebrannt. Die Erhitzungsdauer vor und während des Versuchs hatte, wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, nicht genügt, um die amorphe Substanz in den kristallinen Zustand überzuführen; es waren nur ganz vereinzelt Kristalle festzustellen. In der Praxis dürften Stoffe, in denen reine Kieselsäure in amorpher Form vorhanden ist, wohl kaum bei derart hohen Temperaturen Verwendung finden, zumal sich auch die amorphe Form bei hohen Temperaturen bald in die kristalline umwandelt. Die Versuchsergebnisse sind auf Zahlentafel 11, Reihe V, und auf Schaubild 11, V dargestellt. Die Art der Aenderung des Widerstandes mit der Temperatur ist die übliche. Die direkte graphische Darstellung zeigt den typischen Kurvenverlauf; die logarithmische Darstellung ergibt eine Gerade.

Silikastein und Schamottestein.

Als Abschluß dieser Versuche wurde der spez. elektr. Widerstand eines handelsüblichen Silikasteines und eines ebensolchen Schamottesteines untersucht. Das Untersuchungsverfahren war im Prinzip dasselbe wie bei den übrigen Versuchen. Die Versuchsdurchführung geschah folgendermaßen:

Aus dem zu untersuchenden Stein wurden mit einem Diamantbohrer von 40 mm l. W. zylindrische Probekörper ausgebohrt und deren Oberflächen planparallel abgeschliffen. Die Probekörper hatten einen Durchmesser von etwa 39 mm und eine Höhe von 60—62 mm. Die Untersuchungen wurden in einem Kohlegrießwiderstandsofen durchgeführt. Der Ofen stand fest; infolgedessen war die Versuchsanordnung ein wenig behelfsmäßig. Der zu untersuchende Probekörper wurde zwischen zwei Kohleelektroden gebracht, durch die

Zahlentafel 12.

Temperatur t	Temperatur $1/T \times 10^4$	Spez. elektr. Widerstand Ohm/ccm I w	I log w	II w	II log w
800	9,32	216 000	5,350		
900	8,53	80 900	4,910	98 000	4,991
1000	7,81	32 300	4,509	41 300	4,616
1100	7.28	16 200	4,210	18 000	4,255
1200	6,79	9 080	3,958	6 200	3,792
1300	6,36	4 800	3,568	2 800	3.447
1400	5,91	2 530	3,430	1 300	3.114
1500	5,62	1 840	3,265	700	2,845
1600	5,34	1 420	3,152	453	2,656

I = Silikastein II = Schamottestein

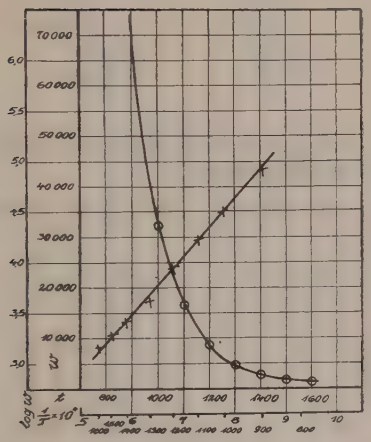

Schaubild 12, I.

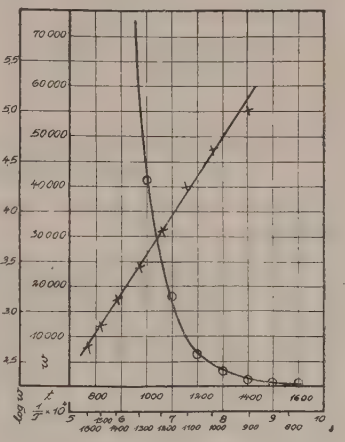

Schaubild 12, II.

der Meßstrom zugeleitet wurde. Die Temperaturablesung erfolgte seitwärts durch eine Oeffnung im Ofen in Höhe des Versuchskörpers mit Hilfe eines optischen Pyrometers. Es wurden von jedem Stein zwei Probekörper untersucht; und zwar wurde jeder Körper zweimal bei Erhitzung und Abkühlung untersucht. Die gefundenen Werte waren gut übereinstimmend. Der Temperaturanstieg ging sehr langsam vor sich; der Zuwachs betrug nur etwa 5 ° C in der Minute. Die Versuchsergebnisse sind auf Zahlentafel 12 und den Schaubildern 12, I und II dargestellt. Aus der Zahlentafel ist ersichtlich, daß der Widerstand des Silikasteines bei den niedrigeren Temperaturen geringer ist als der des Schamottesteines, daß der Widerstand des letzteren jedoch bei Temperaturzunahme sehr viel beträchtlicher sinkt als der des Silikasteines. Der Widerstand ist bei beiden Proben bei 1100 ° C etwa der gleiche. Der Silikastein hat jedoch bei 1600 ° C einen etwa dreimal so großen Widerstand als der Scha-

mottestein. Die direkte graphische Darstellung zeigt bei beiden Probekörpern einen stetigen Verlauf. Die logarithmischen Darstellungen ergeben Geraden. Die Steine hatten folgende chemischen und physikalischen Daten:

	Silikastein	Schamottestein
	%	%
SiO_2	95,80	53,12
Al_2O_3	1,93	43,48
Fe_2O_3	0,92	2,90
CaO	1,52	0,58
MgO	Sp.	Sp.
spez. Gew. wirkl.	2,460	2,640
spez. Gew. scheinb.	1,645	1,845
Wasseraufnahmefähigkeit	17,00	13,77
Porenvolumen	29,51	26,66

V. Zusammenfassende Besprechung und Auswertung der Versuchsergebnisse.

Eine zusammenfassende Besprechung der Versuchsergebnisse ergibt folgendes Bild:

Die hier untersuchten Substanzen gehören sämtlich zu den Stoffen, deren elektr. Widerstand bei niedrigen Temperaturen so groß ist, daß sie praktisch als Nichtleiter betrachtet werden können. Bei höheren Temperaturen nimmt jedoch der Widerstand so erheblich ab, daß die dadurch bedingte elektr. Leitfähigkeit nicht mehr vernachlässigt werden kann. Die hier vorliegende Arbeit hatte sich das Ziel gesetzt, die Größe des elektr. Widerstandes bei diesen Substanzen zu untersuchen, und zwar in einem Temperaturgebiet, das nach unten begrenzt ist durch die Temperatur, bei der der elektr. Widerstand so weit abgenommen hat, daß der betreffende Stoff nicht mehr als Nichtleiter angesprochen werden kann, wofür hier als Grenzwert rd. 1 000 000 Ohm/cm³ angenommen sind. Nach oben war das Temperaturgebiet begrenzt durch die Temperatur von 1600 ° C als der ungefähren Höchsttemperatur, der die betreffenden Stoffe bei ihrer Verwendung in der Praxis ausgesetzt sind. Die Abnahme des Widerstandes verläuft bei allen diesen Stoffen so, daß das Maß der Abnahme bei den niedrigeren Temperaturen ein sehr viel größeres ist als bei den höheren. Daraus ergibt sich für die graphische Darstellung eine ganz bestimmte typische Kurve, die Aehnlichkeit mit der Kurve einer logarithmischen Funktion hat. Wählt man eine graphische Darstellung, bei der auf der einen Koordinate die Werte des Logarithmus des elektr. Widerstandes aufgetragen sind und auf der anderen die reziproken Werte der absoluten Temperatur, so findet man Werte, durch welche sich im allgemeinen eine Gerade legen läßt.

Zahlentafel 13.

			I		II		III		IV	
Kieselsäure	Wasseraufnahmefähigkeit		15,20%		13,50%		11,30%		10,70%	
	Abnahme		—,—		11,18%		25,65%		29,61%	
	wirkliches Volumen		74,58%		76,77%		79,78%		80,65%	
			absolut	umgerechnet	absolut	umgerechnet	absolut	umgerechnet	absolut	umgerechnet
	600° C	elektr. Widerstand	1200000	895000	830000	637000	800000	638000	780000	629000
		Abnahme %	—	—	32,50	28,83	33,33	28,71	35,00	29,71
	1600° C	elektr. Widerstand	10800	8050	9100	6990	8500	6780	7100	5730
		Abnahme %	—	—	15,75	13,16	21,30	15,78	34 26	18,82
Tonerde	Wasseraufnahmefähigkeit		10,20%		9,10%		6,90%		6,00%	
	Abnahme		—		10,79%		32,35%		41,18%	
	wirkliches Volumen		71,98%		74,22%		79,15%		81,37%	
			absolut	umgerechnet	absolut	umgerechnet	absolut	umgerechnet	absolut	umgerechnet
	1000° C	elektr. Widerstand	790000	569000	730000	542000	640000	507000	590000	480000
		Abnahme %	—	—	7.60	6,55	18,99	10,90	25,32	15,64
	1600° C	elektr. Widerstand	5200	4640	4700	3490	4100	3250	4000	3250
		Abnahme %	—	—	9,62	26,69	21,15	29,96	23,08	29,96
Magnesia	Wasseraufnahmefähigkeit		11,80%		9,90%		6,20%		5,30%	
	Abnahme		—		16,10%		47,46%		55,09%	
	wirkliches Volumen		71,84%		75,22%		82,92%		86,03%	
			absolut	umgerechnet	absolut	umgerechnet	absolut	umgerechnet	absolut	umgerechnet
	1000° C	elektr, Widerstand	628000	451000	420000	316000	190000	158000	160000	138000
		Abnahme %	—	—	31,12	29,93	69,75	64,97	74,25	69,40
	1600° C	elektr. Widerstand	1500	1080	1400	1050	1300	1080	1100	946
		Abnahme %	—	—	6,67	2,78	13,33	0,00	26.67	12,41
Kalk	Wasseraufnahmefähigkeit		13,80%		10,10%		9,00%		8,20%	
	Abnahme		—		26,81%		34,78%		40,59%	
	wirkliches Volumen		68,65%		74,75%		76,86%		78,48%	
			absolut	umgerechnet	absolut	umgerechnet	absolut	umgerechnet	absolut	umgerechnet
	1000° C	elektr. Widerstand	540000	371000	390000	292000	350000	272000	240000	188000
		Abnahme %	—	—	27,78	21,29	35,19	26,69	55,56	49,33
	1600° C	elektr. Widerstand	1400	971	1200	897	1200	934	960	753
		Abnahme %	—	—	14,29	7,62	14,29	3,71	31,43	22,45
Schamotte	Wasseraufnahmefähigkeit		8,10%		6,80%		6,50%		6,00%	
	Abnahme		—		16,02%		19,88%		25,93%	
	wirkliches Volumen		82,54%		84,92%		85,49%		86,46%	
			absolut	umgerechnet	absolut	umgerechnet	absolut	umgerechnet	absolut	umgerechnet
	700° C	elektr. Widerstand	630000	520000	480000	408000	450000	375000	420000	363000
		Abnahme %	—	—	23,81	21,55	28,75	27,88	33,33	30,19
	1600° C	elektr. Widerstand	890	735	800	679	790	675	760	667
		Abnahme %	—	—	10,11	7,62	11,24	8,18	14,61	9,12

Der elektr. Widerstand ist um so geringer, je geringer die Wasseraufnahmefähigkeit eines Körpers ist, mit anderen Worten, je geringer der Anteil an Porenraum beim scheinbaren Volumen des Körpers ist. Es liegt also nahe zu prüfen, ob und wieweit gesetzmäßige Beziehungen zwischen elektr. Widerstand und Wasseraufnahmefähigkeit zu finden sind. Die dabei in Frage kommenden Daten für die hier untersuchten Substanzen Kieselsäure, Tonerde, Kalk, Magnesia und Schamotte sind auf Zahlentafel 13 dargestellt. Diese Zahlentafel zeigt bei jeder dieser Substanzen für jede der vier durchgeführten Versuchsreihen in der ersten Horizontalreihe die Wasseraufnahmefähigkeit, in der zweiten die Abnahme der Wasseraufnahmefähigkeit, stets bezogen auf den Wert der Versuchsreihe I, und in der dritten den prozentualen Anteil des wirklichen Volumens beim scheinbaren Volumen. Die nächsten Horizontalreihen unter der Rubrik „absolut" geben den elektr. Widerstand bei der dabei bezeichneten Temperatur an und die prozentuale Abnahme für die einzelnen Versuchsreihen gleichfalls stets bezogen auf den Wert der Versuchsreihe I. Und zwar sind dies die absoluten, hier festgestellten Werte, wie sie den entsprechenden Zahlentafeln, 3, 5, 7, 8 und 10 entnommen sind. Diese Werte lassen erkennen, daß der durch die verschiedene Wasseraufnahmefähigkeit bedingte Unterschied des elektr. Widerstandes bei derselben Substanz mit steigender Temperatur abnimmt und in keinem auf diese Weise feststellbaren, gesetzmäßigen Zusammenhang mit der Abnahme des Wertes der zugehörigen Wasseraufnahmefähigkeit steht. Das mag zunächst befremdlich erscheinen. Doch ist zu beachten, daß die angegebene Wasseraufnahmefähigkeit sich wie üblich auf Zimmertemperatur bezieht, während die hier vorgenommenen Untersuchungen sich in dem Temperaturgebiet von rd. 600 bis 1600 ° C abspielen. Setzt man zunächst voraus, daß die Werte für die Wasseraufnahmefähigkeit eines Körpers auch von einer Struktur, wie sie die keramischen Körper besitzen, bei allen Temperaturen dieselben bleiben, und ferner, daß das Verhältnis der Wasseraufnahmefähigkeit zweier solcher Körper bei allen Temperaturen konstant bleibt, dann lassen sich unter der Annahme, daß die Poren in dem betreffenden Körper gleichmäßig verteilt sind, durch eine Umrechnung für jede Versuchsreihe diejenigen Werte für den elektr. Widerstand ermitteln, die der vollständig dichte Körper haben muß. Diese Werte müßten für alle vier Versuchsreihen immer dieselben sein. Wie aus den Werten hervorgeht, die auf Zahlentafel 13 unter den Rubriken „umgerechnet" aufgeführt sind, ist das jedoch nicht der Fall. Die Werte nähern sich einander mehr als die „absoluten" Werte; von einer auch nur annähernden Gleichheit ist aber keine Rede. Man kann also daraus folgern, daß die oben angeführte Voraussetzung nicht zutrifft.

Vergleicht man die Versuchsergebnisse der einzelnen Stoffe miteinander, so ergibt sich folgendes Bild, wobei als Vergleichsdaten diejenigen Werte zu Grunde gelegt sind, die in Reihe II bei den Zahlentafeln der hier untersuchten Stoffe aufgeführt sind.

Der elektr. Widerstand von Kieselsäure fängt bereits bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen an, merklich abzunehmen; die weitere Abnahme bei Temperatursteigerung geht jedoch ziemlich langsam vor sich. Jedenfalls besitzt Kieselsäure bei 1600 ° C noch den sehr beträchtlichen Widerstand von rd. 9000 Ohm/cm³. Der Widerstand von Tonerde beginnt erst zwischen 900 und 1000 ° C merklich abzunehmen, fällt dann aber ziemlich rasch auf 4700 Ohm/cm³ bei 1600 ° C. Einen noch geringeren Widerstand besitzen Kalk und Magnesia, die auch hierin in ihrem Verhalten ähneln. Ihr Widerstand beginnt gleichfalls erst zwischen 900 und 1000 ° C merklich abzunehmen und sinkt bei 1600 ° C auf 1400 Ohm/cm³ bei Magnesia, bzw. 1200 Ohm/cm³ bei Kalk. Den geringsten Widerstand von den untersuchten Stoffen besitzt die gebrannte Tonsubstanz. Deren Widerstand ist bereits bei 700 ° C auf rd. 500 000 Ohm/cm³ gefallen und sinkt dann weiter auf 800 Ohm/cm³ bei 1600 ° C.

Vergleicht man die Ergebnisse der nächsten vier Versuchsreihen, also der Stoffe, denen Flußmittel zugesetzt wurden, mit denen der entsprechenden reinen Stoffe, so zeigt sich zunächst einmal, daß der Widerstand durch Zusatz von Flußmitteln erheblich herabgedrückt wird. Reine gebrannte Tonsubstanz hat z. B. bei 700 ° C einen fast 9 Mal so großen Widerstand als derselbe Stoff mit einem Zusatz von 1,0 % Fe_2O_3, bzw. einen 15mal so großen als bei einem Zusatz von 2,0 % Fe_2O_3. Bei höheren Temperaturen gleichen sich die Unterschiede mehr aus. Die reine Substanz hat bei 1600 ° C einen mehr als doppelt so großen Widerstand als die Substanz mit 1,0 % Fe_2O_3 und einen fast 3mal so großen als die Substanz mit 2,0 % Fe_2O_3. Man darf jedoch bei diesen Vergleichen nicht außer Acht lassen, daß die drei hier miteinander verglichenen Versuchskörper verschiedene Wasseraufnahmefähigkeiten besitzen, und zwar die Körper aus reiner gebr. Tonsubstanz eine solche von 6,8 %, die Körper mit 1,0 % Fe_2O_3 eine solche von 5,2 % und diejenigen mit 2,0 % Fe_2O_3 eine solche von 4,2 %.

Reine Kieselsäure einerseits und Kieselsäure mit einem Zusatz von 2,0 % CaO bzw. 1,0 % Fe_2O_3 andererseits verhalten sich ebenso wie gebr. Tonsubstanz in Bezug auf die Tatsache der Abnahme des elektr. Widerstandes. Jedoch zeigt sich in der Art der Abnahme ein Unterschied insofern, als bei 600 ° C reine Kieselsäure einen nur um rd. 24 % größeren Widerstand hat als Kieselsäure mit einem Zusatz von 1,0 % Fe_2O_3. Dagegen besitzt reine Kieselsäure bei 1600 ° C einen fast 5mal so großen Widerstand als solche mit 2,0 % CaO und einen fast 9mal so großen als Kieselsäure mit 1,0 % Fe_2O_3. Auch hierbei ist zu berücksichtigen, daß bei den Versuchskörpern aus reiner Kieselsäure die Wasseraufnahmefähigkeit 13,5 % beträgt, dagegen bei denen aus Kieselsäure mit den angegebenen Zusätzen nur 7,1 %.

Vergleicht man den elektr. Widerstand von reiner Kieselsäure im kristallinen Zustand mit solcher von amorpher Form, so zeigen sich in der Art der Abhängigkeit zwischen elektr. Widerstand und

Temperatur bei beiden Modifikationen keine Unterschiede. Was jedoch die Größenordnung anbelangt, so ergibt sich die bemerkenswerte Tatsache, daß die amorphe Kieselsäure bei den niedrigen Temperaturen einen größeren Widerstand besitzt als die kristalline. Der Widerstand der ersteren nimmt jedoch sehr viel schneller mit steigender Temperatur ab. Bei 1000 ° C ist der elektr. Widerstand bei beiden etwa gleich und sinkt bei noch höheren Temperaturen bei der amorphen Modifikation schließlich ganz beträchtlich unter den Wert des Widerstandes der letzteren.

Betrachtet man die aus den sonstigen Veröffentlichungen hier angeführten Versuchsergebnisse, so ist festzustellen, daß es sich dabei im allgemeinen um Probekörper aus technisch verwendeten Materialien handelt, also um Substanzen, die im Rahmen der üblichen Grenzen eine mehr oder weniger zufällige Struktur und Zusammensetzung besitzen. Dasselbe trifft für den hier untersuchten handelsüblichen Silikastein und den Schamottestein zu. Infolgedessen weichen die gefundenen Werte so erheblich voneinander ab, daß es nicht möglich ist, für die einzelnen Materialien daraus mittlere Werte als allgemeine Grundlage für die Beurteilung des elektr. Widerstandes festzulegen. Es ist hier der Versuch gemacht worden, als Grundlage für die Beurteilung des spez. elektr. Widerstandes feuerfester Stoffe bei hohen Temperaturen zunächst einmal diese Werte für diejenigen Stoffe, die die Grundsubstanz der gebräuchlichsten feuerfesten Stoffe bilden, zu ermitteln. —

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Dr. phil. E. Hollmann, für die vielfachen Unterstützungen und die mannigfachen Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit, die seiner Anregung entsprang, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

*

Literaturverzeichnis.

W. Nernst, Zeitschr. für Elektrochemie, 6 (1899), S. 41.

F. Horton, Phil. Mag., 6 (1906), S. 11.

J. Königsberger u. O. Reichenheim, Physik. Zeitschr., 7 (1906), S. 570.

O. Reichenheim, Inaug.-Diss., Freiburg, 1906.

C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie, Bd. I (1912) u. Bd. II (1914).

E. Rasch, Zeitschr. für Elektrotechnik u. Maschinenbau (1903), Heft 4—12, Sonderabdruck.

E. Rasch u. Hinrichsen, Zeitschr. für Elektrochemie, 14 (1908), S. 41.

Fouserau, Annales de chimie et de physique, 6 (5), (1885), S. 317.

H. J. Spanner, Annalen der Physik, 75 (1924), S. 609.

E. Richards, Keramische Rundschau, 34 (1926), S. 475.

J. B. Ferguson, Canad. Chemistry a. Metallurgy, 10, S. 131.

O. H. Hougen, Chemical a. Metallurgical Engin. (1924), S. 737.

Stansfield, Mc. Leod a. Mc. Mahon, Transact. Am. Elchem. Soc. (1912), S. 89.

Hartmann, Sullivan a. Allen, Transact. Am. Elchem. Soc. (1920), S. 279.

A. V. Henry, Journ. Am. Ceramic Soc. (1924), S. 764.

Harvey L. Curtis, Bur. of Standards, Bull. 234.

C. Hering, Chem. a. Metallurgical Engin., 13 (1915), S. 23.

Saunders, Transact. Am. Elchem. Soc., 19, S. 333.

Landolt-Börnstein, Tabellen, 5. Aufl.

✦

Lebenslauf.

Ich, Karl Werner, bin geboren am 2. Januar 1894 zu Kempen i. Pos. als Sohn des Rechnungsrats Oskar Werner. Ich besuchte das Gymnasium meiner Vaterstadt und bestand an dieser Anstalt Ostern 1913 die Reifeprüfung. Vom 1. April bis 30. September 1913 arbeitete ich praktisch an der Bismarckhütte zu Bismarckhütte, O.-S. Von Oktober 1913 ab studierte ich an der Techn. Hochschule zu Breslau Eisenhüttenkunde. August 1914 trat ich als Kriegsfreiwilliger in den Heeresdienst. September 1917 geriet ich als Leutnant d. R. und Führer einer Inf.-Pionierkomp. verwundet in englische Kriegsgefangenschaft, aus der ich Dezember 1919 zurückkehrte. Januar 1920 nahm ich mein Studium wieder auf. Während meines Studiums war ich von Januar bis April 1921 als Abteilungsleiter bei den Vereinigten Verbänden heimattreuer Oberschlesier für die Durchführung der oberschlesischen Abstimmung tätig. Ferner arbeitete ich vom 1. August bis 15. Oktober 1922 praktisch bei der August-Thyssen-Hütte zu Hemborn. Januar 1924 bestand ich mein Diplom-Examen mit dem Prädikat „gut“. Am 1. Februar 1924 wurde ich als Assistent am Institut für feuerfeste Materialien und Keramik an der Techn. Hochschule zu Breslau angestellt. Diese Stellung habe ich noch heute inne.